ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG:
M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER

167. BAND, 3. HEFT

MIT EINEM PORTRÄT UND 17 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1933 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physikal. Ch. (A)

Ausgegeben im Dezember 1933

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM 26.80

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Ernst Cohen und *K. Piepenbrock*, Piezochemische Studien. XXX. Der Einfluss des Druckes auf das chemische Gleichgewicht in kondensierten Systemen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 11. 33.)

A. Glazunov, Über das Gefüge des kathodischen Niederschlages. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 10. 33.)

A. Polessitsky, Die Verteilung geringer Substanzmengen zwischen flüssiger und fester kristallinischer Phase. I. Verteilung des Bariumnitrats zwischen gesättigter, wässeriger Lösung und Kristallen von Bleinitrat. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 10. 33.)

Armin Hillmer und *Paul Schorning*, Ultraviolett-Absorptionsspektren einiger aromatischen Substanzen. I. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 11. 33.)

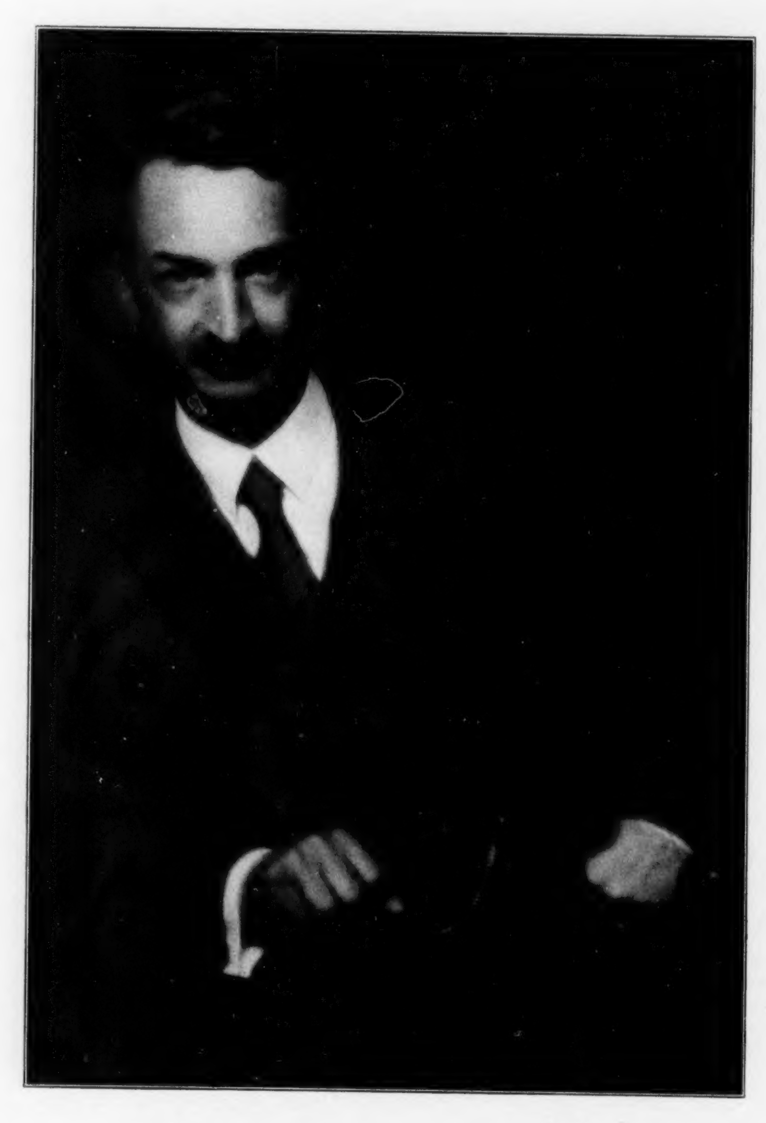
M. Centnerszwer und M. Straumanis, Lösungsgeschwindigkeit des elektrolytischen Zinks in Säuren. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 11. 33.)

A. A. Balandin und A. M. Rubinstein, Über den Einfluss der Methyl-Substitution auf die Dehydrierungskatalyse sechsgliederiger cyclischer Kohlenwasserstoffe. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 9. 33.)

Bruno Blaser, Kinetische Messungen an konzentrierten starken Säuren. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 11. 33.)

A. G. Samarcev, Eine optische Methode zur Untersuchung der Konzentrationspolarisation während der Elektrolyse. (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 10. 33.)





Prof. Dr W. A. Rash.

WALTHER A. ROTH

ZUM SECHZIGSTEN GEBURTSTAGE

30. DEZEMBER 1933



Thermochemische Messungen an den Oxyden des Kupfers, Rhodiums, Palladiums und Iridiums.

Von

Lothar Wöhler und N. Jochum.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 10. 33.)

Aus den experimentell gefundenen Sauerstoffdrucken des Kupferoxydes ergeben sich bei der Berechnung der Dissoziationswärme Werte, die mit der bisher bekannten Bildungswärme von *CuO* nicht in Einklang zu bringen sind. Es wurden deshalb einmal die Bildungswärmen der beiden Kupferoxyde direkt durch Reduktion mit Wasserstoff bestimmt, dazu ihre spezifischen Wärmen, um damit aus ihren Bildungswärmen nach dem Wärmetheorem die zugehörigen Drucke errechnen und mit den gefundenen vergleichen zu können oder auch rückwärts aus den gefundenen Drucken die zugehörige Bildungswärme. Zur Stützung der Berechtigung hierzu wurden ferner analoge Messungen an den Oxyden des Rhodiums, Palladiums und Iridiums ausgeführt und damit — wie am *CuO* — Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Drucke bzw. Wärmen festgestellt und so die grössere Zuverlässigkeit der von uns bestimmten Bildungswärmen im Gegensatz zu den bislang bekannten begründet.

Nach den Untersuchungen von L. Wöhler und seinen Mitarbeitern[1]) zeigen manche monovarianten Systeme von Metalloxyd—Metall, bzw. einem niedrigeren Oxyd, für eine bestimmte Temperatur nicht einen gleichbleibenden definierten Dissoziationsdruck, sondern sogenannte „feste Lösung" mit variablen, vom Dissoziationsgrad abhängigen Sauerstofftensionen. Diese Erscheinung wurde eingehend an Kupferoxyd und Iridiumdioxyd, sowie anderen Platinmetalloxyden untersucht. Bei der Berechnung des Dissoziationsdruckes nach dem Wärmesatz von Nernst mit Hilfe der Reaktionswärme des Systems und der spezifischen Wärme seiner Komponenten ergeben sich für

[1]) L. Wöhler, Naturforscherversammlung Stuttgart 1906. L. Wöhler, Z. Elektrochem. **11**, 836. 1905; **12**, 781. 1906; **17**, 98. 1911. L. Wöhler und A. Foss, Z. Elektrochem. **12**, 784. 1906. L. Wöhler und W. Witzmann, Z. Elektrochem. **14**, 97. 1908. L. Wöhler und W. Frey, Z. Elektrochem. **15**, 34. 1909; **15**, 129. 1909. V. Kah, Diss. Darmstadt 1920. F. Becker, Diss. Darmstadt 1927.

Kupferoxyd unter Benutzung der bekannten Daten [1]) dieser Konstanten Differenzen, die weit grösser sind, als die Annahme fester Lösung deuten könnte. Deshalb wurden Untersuchungen über diesbezüglichen Dissoziationsdruck, spezifische Wärmen und Bildungswärmen im hiesigen chemischen Institut erneut angestellt [2]). Da diese Ergebnisse der Bildungswärmen für CuO und Cu_2O nicht mit den in der Literatur angegebenen Werten übereinstimmen, wurden auch bei anderen Oxyden, wie Iridiumdioxyd [3]), sowie Palladiumoxydul und den Oxyden des Rhodiums [4]), entsprechende Messungen vorgenommen, um zu zeigen, dass die diesseits befolgte Methodik richtig ist, und nur bei dem Kupferoxyd gewisse Schwierigkeiten bietet, die aber nunmehr überwunden wurden.

Zur Bestimmung der spezifischen Wärme wurde eine Apparatur benutzt, wie sie ähnlich der von Magnus [5]) und von Hengstenberg [6]), fussend auf den Angaben von Nernst und Lindemann [7]), angegebenen ist. Dazu wurde die zu untersuchende Substanz in einem Platintiegelchen gewogen, in einem Heraeusschen Platinofen auf die Versuchstemperatur erhitzt und dann in einen Aluminiumblock hinein, das eigentliche Calorimeter, fallen gelassen, dessen Temperaturerhöhung mit einer Thermosäule, verbunden mit einem guten Galvanometer (bei den Kupferoxyden und Iridiumdioxyd ein Drehspul-Spiegelgalvanometer und bei den Rhodiumoxyden sowie PdO ein Drehspul-Präzisionsinstrument der Firma Hartmann & Braun mit einem Messbereich 0 bis 5 mVolt) gemessen wird. Beim Benutzen des letztgenannten Instrumentes wurde im Interesse einer grösseren Messgenauigkeit die Thermosäule, die sonst aus 24 hintereinander geschalteten Kupfer—Konstantan—Thermoelementen bestand, durch eine solche aus 50 Thermoelementen ersetzt. Eine genaue Beschreibung findet sich in der Dissertation L. Schmitt (loc. cit.); hier seien nur die zweckmässigen Änderungen angegeben, die von uns noch vorgenommen

---

[1]) Th. Andrews, Phil. Mag. **32**, 321. 1848. M. Berthelot, C. r. **86**, 628. 1878. P. A. Favre und Silbermann, Ann. Chim. et Physique **37**, 442. 1853. J. Thomsen, J. pr. Ch. **12**, 273. 1875. A. Götz, Diss. Darmstadt 1931. Ch. G. Maier, J. Am. chem. Soc. **51**, 194. 1929. F. Ishikava und G. Kimura, Sexag. Coll. Pap. Yosaka Kyoto 255. 1927. H. v. Wartenberg und H. Werth, Z. Elektrochem. **38**, 401. 1932. [2]) Dipl. Arbeit F. Becker, Darmstadt 1924. Diss. L. Schmitt, Darmstadt 1931. A. Götz, Diss. Darmstadt 1931. [3]) L. Schmitt, Diss. Darmstadt 1931. [4]) N. Jochum, Diss. Darmstadt 1933, Manuskript. [5]) A. Magnus, Physikal. Z. **14**, 5. 1913. [6]) O. Hengstenberg, Diss. Breslau 1920. [7]) W. Nernst und F. A. Lindemann, Ber. Berl Akad. **12**, 1160. 1910.

wurden. In die zylindrische Bohrung des Aluminiumblockes wurde ein kleinerer Aluminiumblock mit konischer, nach unten verjüngter Bohrung eingesetzt, in welche jetzt das Aufnahmegefäss für die untersuchte Substanz, das selbst konisch ist, gut hineinpasst, wodurch der Wärmeübergang durch Metall bewerkstelligt und somit bedeutend besser wird. Ferner wurde in dem Aluminiumring, der die Kaltlötstellen der Thermosäule I (50) trägt zur Messung der Calorimetertemperatur, noch eine zweite Thermosäule aus zehn Kupfer—Konstantan-Thermoelementen angebracht zur Messung der Temperatur des Aluminiumringes, so dass ihre Warmlötstellen in dem Aluminiumring liegen, die Kaltlötstellen sich ausserhalb der Apparatur in einem von Wasser dauernd durchströmten Gefäss von konstanter Temperatur befinden. Die beiden Thermosäulen waren vor dem Einbauen bei verschiedenen Temperaturunterschieden geeicht worden; so entsprach bei Thermosäule I (50 Thermoelemente) 1 mVolt Thermokraft einem Temperaturunterschied zwischen Kalt- und Warmlötstellen von 0·5877° C, für Thermosäule II (10) ist die entsprechende Zahl 2·9389° C. Die Eichung des Calorimeters erfolgte in derselben Weise, wie in den Dissertationen Hengstenberg bzw. Schmitt (loc. cit.) angegeben. Es wurden Eichversuche mit Wasser, Kupfer, Platin und Silber ausgeführt, die alle recht befriedigende Übereinstimmung zeigen. Die Korrektion der Temperaturerhöhung wurde in der von W. A. Roth[1]) angegebenen Weise ausgeführt. Die Konstanten für die spezifischen Wärmen von Silber, Kupfer und Platin wurden den Angaben von Roth und Bertram[2]) (für *Ag* und *Cu*), sowie von Jaeger[3]) (für *Pt*, später auch *Pd* und *Rh*) entnommen. Als Resultat der Eichversuche ergibt sich, dass man dem Calorimeter 163·00 cal zuführen muss, um eine korrigierte Temperaturerhöhung von 1° in dem Aluminiumblock zu erreichen; gefunden bei Silber 163·01, Platin 162·98, Kupfer 162·73, Wasser 163·01 cal.

Zur Bestimmung der Bildungswärmen ist eine direkte Bestimmung der Verbrennungswärme von Edelmetallen mit Sauerstoff in der calorimetrischen Bombe wegen der geringen Oxydationsgeschwindigkeit naturgemäss nicht möglich. Die Bestimmung derselben über den Umweg der Salzbildung nach Thomsen war wegen der mannigfachen Möglichkeit von Fehlerquellen bei undurchsichtigen Vorgängen

[1]) W. A. Roth, Lieb. Ann. **373**, 249. 1910. [2]) W. A. Roth und W. Bertram, Z. Elektrochem. **35**, 297. 1929. [3]) F. M. Jaeger, Z. anorg. Ch. **203**, 97. 1932.

zu vermeiden. Es wurde deshalb versucht, die Bildungswärme von Oxyden des Rhodiums, Palladiums, Iridiums und Kupfers auf dem durch besondere Einfachheit ausgezeichneten Wege der Reduktion mit Wasserstoff calorimetrisch zu ermitteln. Dabei wird eine entsprechende Menge Wasser gebildet. Calorimetrisch gemessen wird also eine Wärmetönung, die gleich ist der Bildungswärme des entstehenden Wassers, vermindert um die Bildungswärme des Metalloxydes. Die Methode ist also nur anwendbar für edlere Metalloxyde, deren Zersetzungswärme wesentlich geringer ist als die durch die Wasserbildung zu gewinnende Wärmetönung, im Interesse einer genügenden Messgenauigkeit um mindestens 20 kcal. Bezieht man die gemessene Wärmetönung des Oxydes auf 1 gMol, so erhält man als Differenz der Bildungswärme des Wassers bei Zimmertemperatur (68·31 kcal) und dieser Wärmetönung für 1 gAtom Sauerstoff die Bildungswärme des Metalloxydes für 1 gAtom Sauerstoff.

Dazu wurde eine Apparatur benutzt, die ursprünglich aus Glas in Form eines Schliffes (Dissertation L. Schmitt), nachher (Dissertation A. Götz) aus Silber angefertigt wurde. Ein Hohlzylinder, auf der einen Seite geschlossen, konnte auf der anderen Seite mit einem aufgeschliffenen übergreifenden Deckel aus Silber verschlossen werden. Oben war der Silberzylinder mit einem geraden Gaszuleitungsrohr und einem Ableitungsrohr aus Silber in Form einer Schlangenwindung zur Kühlung versehen (Fig. siehe Dissertation A. Götz, loc. cit.). Die untersuchten Oxyde, ausgenommen *PdO*, werden erst bei höherer Temperatur (etwa 100°) von Wasserstoff reduziert und müssen daher durch elektrische Heizung auf diese erforderliche Temperatur gebracht werden. Zu diesem Zweck sind in dem Verschlussdeckel der Silberapparatur zwei Messingzuleitungen angebracht, die innen in kleinen Steckdosen von 0·5 mm Bohrung enden, deren eine durch Glimmer und Hartgummi isoliert war. Aussen konnten Zuleitungsdrähte an die Stromquelle aufgeschraubt werden. Zur Aufnahme der Oxyde dienen Schiffchen, wie sie nach Angabe von der Berliner Porzellan-Manufaktur angefertigt wurden. Sie sind aus unglasiertem Porzellan gearbeitet und zu beiden Seiten mit zwei Reihen Löchern versehen, die eine Anbringung des Heizdrahtes gestatten, der dann in zwei Lagen von Wicklungen das Schiffchen gleichmässig durchsetzt. Auf die untere Lage ist ein Streifen Glimmer gelegt, auf den das Oxyd geschüttet wird, so dass es gegen den Heizdraht isoliert ist. Im vorderen Teil des Schiffchens sind in einem kleinen abgeteilten Raum die Enden des Heizdrahtes mittels

kleiner Klemmen mit 0·5 mm starken Platindrähten verbunden, die ihrerseits in die Steckdose im Deckel des Silberzylinders eingesteckt werden können. Auf diese Weise ist gleichzeitig das Schiffchen in der Apparatur befestigt. Als Heizdraht dient blanker Chromnickeldraht. Der Widerstand einer ganzen Wicklung beträgt etwa 10 Ohm. Diese Apparatur wird in einen innen versilberten Kupferstutzen, das Calorimeter, eingehängt. Ausserdem befinden sich im Calorimeter noch der Vertikalrührer und das BECKMANN-Thermometer. Die Eichung des Calorimeters, das ist die Bestimmung des Wasserwertes, wird auf elektrischem Wege ausgeführt; der Einfachheit halber wird kein besonderes Eichelement benutzt, sondern das eigentliche Reduktionsschiffchen wurde auch zum Eichen verwendet, indem es leer an die Stromquelle angeschlossen wurde.

Die Bestimmung der durch Heizung zugeführten Wärmemenge geschieht entweder durch Strom-, Spannungs- und Zeitmessung, oder durch Spannungs- und Strommengenmessung mit einem Silbergewichts- oder Jodtitrationscoulometer[1]). Bei dem eigentlichen Reduktionsversuch wird die elektrische Energie genau so gemessen und der calorische Wert dafür von der durch Wasserwert mal Temperaturerhöhung gegebenen, im ganzen gemessenen Wärmemenge abgezogen. Der Heizstrom wird einer 54 Volt-Batterie entnommen. Nachdem die Apparatur ganz mit Wasserstoff gefüllt ist, wird 5 bis 10 Sekunden lang der Heizstrom eingeschaltet. Dann geht die Reduktion sehr rasch und bei den Platinmetalloxyden quantitativ vonstatten. Bei den Kupferoxyden wurde der sehr geringe Anteil an nicht reduziertem Oxyd nach Beendigung des Versuches durch vollständige Reduktion bestimmt. Bei den Platinmetalloxyden musste in einem zweiten Versuch, nachdem das Schiffchen getrocknet und der Wasserstoff durch Kohlensäure verdrängt worden war, die durch Adsorption von Wasserstoff am Metall bedingte Wärmetönung gemessen und vom Reduktionsversuch abgezogen werden. Die Temperaturerhöhung des Reduktionsversuches wird nach den Angaben von ROTH (loc. cit.), die des Adsorptionsversuches wegen ihres geringen Betrages graphisch korrigiert. Beim Palladiumoxydul vereinfachen sich die Bestimmungen dadurch, dass die Reaktion, nachdem das Oxyd kurze Zeit (3 bis 5 Minuten) mit Wasserstoff in Berührung gestanden hat, von selbst einsetzt, so dass hier eine elektrische Heizung überflüssig wird.

[1]) OSTWALD-LUTHER, Physiko-chemische Messungen 1931, S. 686.

Als Kupferoxyd wurde das Mercksche Präparat „purissimum pro analysi" und ein aus Kupfernitrat hergestelltes Produkt verwendet. Kupferoxydul wurde aus Kupferoxyd durch thermische Dissoziation auf Grund der Bestimmungen von L. Wöhler (loc. cit.) bei 1020° bis 1025° gewonnen. Für das Iridiumdioxyd kamen zwei Methoden in Betracht: 1. auf nassem Wege nach L. Wöhler und W. Witzmann (loc. cit.) über das Natrium-Iridiumchlorid, 2. auf trockenem Wege nach L. Wöhler und S. Streicher[1]) durch Behandeln von Iridiumtrichlorid im Sauerstoffstrom. Palladiumoxydul wird durch hydrolytische Spaltung von Palladiumnitrat erhalten, wie es von L. Wöhler und J. König[2]) beschrieben wurde. Als Ausgangsprodukt für die Rhodiumoxyde diente das Rhodiumtrichlorid. Hieraus haben L. Wöhler und W. Müller[3]) durch Oxydation im Sauerstoffstrom Rhodiumsesquioxyd hergestellt. Aus diesem wird dann durch thermischen Abbau das Rhodiumoxyd RhO und entsprechend auch das Rhodiumoxydul Rh_2O erhalten. Die Bedingungen hierfür und die Temperaturexistenzgebiete dieser Oxyde sind in der Arbeit von L. Wöhler und W. Müller (loc. cit.) zu finden. Man wird danach das höhere Oxyd längere Zeit im Vakuum zersetzen (unter Absaugen des Sauerstoffes) bei Temperaturen, bei denen der Zersetzungsdruck des herzustellenden Oxydes noch verschwindend klein ist, solange bis Gewichtskonstanz eingetreten und kein nachweisbarer Sauerstoffdruck mehr vorhanden ist. Zur Analyse werden die Produkte im Wasserstoffstrom reduziert, und nach dem Verdrängen des Wasserstoffes durch Kohlensäure wird der Sauerstoffgehalt durch Gewichtsverlust bestimmt.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Gemessen werden mittlere spezifische Wärmen. Da sie lineare Abhängigkeit von der Temperatur zeigen, können sie als wahre spezifische Wärmen bei den mittleren Versuchstemperaturen angesehen werden. Die Gleichungen dieser Geraden sind unten angeführt. Als Beispiel der Versuchsergebnisse seien für Kupferoxyd, Kupferoxydul, sowie für Iridium und Iridiumdioxyd die von L. Wöhler und Schmitt gefundenen Werte tabellarisch wiedergegeben nach L. Schmitt, Diss. Darmstadt 1931.

[1]) L. Wöhler und S. Streicher, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1591. 1913.
[2]) L. Wöhler und J. König, Z. anorg. Ch. **46**, 323. 1905.
[3]) L. Wöhler und W. Müller, Z. anorg. Ch. **149**, 125. 1925.

Kupferoxyd				Kupferoxydul			
Temp.-Intervall	Mittel-temp.	Spez. W. c	Mol. W. C	Temp.-Intervall	Mittel-temp.	Spez. W. c	Mol. W. C
16—250	133·13	0·1405	11·18	17—270	143·08	0·1207	17·28
17—300	158·48	0·1427	11·35	17—335	176·78	0·1217	17·42
17—350	183·55	0·1446	11·51	17—420	218·49	0·1246	17·81
17—400	208·46	0·1463	11·64	17—500	257·31	0·1256	17·98
17—450	233·45	0·1476	11·74	17—570	293·28	0·1266	18·12
16—500	258·10	0·1485	11·82	17—641	329·20	0·1281	18·34
17—550	283·70	0·1504	11·97	17—700	359·23	0·1295	18·53
17—600	308·62	0·1519	12·09	17—750	384·68	0·1298	18·58
17—650	333·41	0·1526	12·14	17—835	426·06	0·1322	18·92
16—700	358·25	0·1538	12·24	17—912	464·98	0·1335	19·11
17—750	383·56	0·1556	12·38	17—935	475·99	0·1341	19·19
17—800	408·78	0·1579	12·57	17—950	493·20	0·1345	19·25
17—850	433·78	0·1589	12·64				
17—900	458·76	0·1607	12·78				
16—950	483·16	0·1620	12·89				
17—980	498·47	0·1628	12·96				

Iridiumdioxyd				Iridium			
Temp.-Intervall	Mittel-Temp.	Spez. W. c	Mol. W. C	Temp.-Intervall	Mittel-temp.	Spez. W. c	Mol. W. C
17—250	133·47	0·0682	15·35	16— 250	133·13	0·0334	6·45
17—300	158·38	0·0697	15·69	16— 300	158·00	0·0336	6·48
17—350	183·71	0·0716	16·12	16— 400	207·93	0·0343	6·62
17—400	208·35	0·0731	16·45	16— 500	257·96	0·0350	6·75
17—450	233·71	0·0743	16·72	14— 600	306·76	0·0356	6·87
18—500	258·90	0·0765	17·22	15— 700	357·42	0·0363	7·01
17—550	283·29	0·0782	17·60	16— 800	408·05	0·0369	7·12
16—600	308·04	0·0802	18·05	17— 900	458·24	0·0376	7·26
17—650	333·41	0·0818	18·41	16—1000	508·18	0·0384	7·41
17—700	358·59	0·0837	18·84				
17—750	383·56	0·0852	19·18				
17—800	408·67	0·0870	19·58				
16—850	433·13	0·0887	19·97				
17—900	458·60	0·0902	20·30				
17—950	483·66	0·0921	20·73				

Die Gleichungen unserer Molarwärmen lauten für:

Kupferoxyd . . . . . $C = 10·720 + 0·00433 \cdot t$

Kupferoxydul . . . . $C = 16·540 + 0·00546 \cdot t$

Iridium . . . . . . $C = 6·156 + 0·00235 \cdot t$

Iridiumdioxyd . . . $C = 13·329 + 0·01521 \cdot t$

Rhodiumsesquioxyd . $C = 24·504 + 0·01380 \cdot t$

Rhodiumoxyd . . . . $C = 11·351 + 0·00553 \cdot t$

Rhodiumoxydul . . . $C = 17·355 + 0·00647 \cdot t$

Palladiumoxydul . . . $C = 7·184 + 0·01420 \cdot t$.

Folgende Zusammenstellung ergibt die Versuchsresultate für die von uns aufgefundenen molekularen Bildungswärmen:

Iridiumdioxyd IrO_2	40·14 kcal
Kupferoxyd CuO	33·02 ,,
Kupferoxydul Cu_2O	43·00 ,,
Palladiumoxydul PdO	20·40 ,,
Rhodiumsesquioxyd Rh_2O_3	68·30 ,,
Rhodiumoxyd RhO	21·72 ,,
Rhodiumoxydul Rh_2O	22·70 ,, .

Bezieht man die Bildungswärmen der drei Oxyde des Rhodiums auf 1 Atom Sauerstoff und vergleicht sie miteinander, so erfährt man, dass ihre Wärmetönungen sich verhalten wie

$$Rh_2O : RhO : Rh_2O_3 = 22{\cdot}7 : 21{\cdot}72 : 22{\cdot}8.$$

Das bedeutet aber, dass im Rhodiumsesquioxyd der Sauerstoff nicht wesentlich anders gebunden ist als im Rhodiumoxydul, und nur im Rhodiumoxyd, der Mittelstufe, die Bindung mit etwas geringerer Wärmetönung sich vollzieht als in den beiden Seitenstufen, ohne dass dieser geringe Unterschied aber in den Sauerstoffdrucken der drei Oxyde nach den Versuchen von L. Wöhler und W. Müller (loc. cit.) zur Auswirkung kommt. Auch im Iridiumdioxyd und in dem ein wenig unedleren Palladiumoxydul ist der Sauerstoff nicht wesentlich weniger fest gebunden. Nur das Kupferoxyd und gar erst das Kupferoxydul halten ihn weit fester. Gerade diese Werte aber weichen beträchtlich von den in der Literatur angegebenen ab, sowohl von den Thomsenschen Zahlen für $CuO = 37{\cdot}16$ kcal, für $Cu_2O = 40{\cdot}8$ kcal, als auch von der jüngst bestimmten v. Wartenbergschen Zahl für $CuO = 38{\cdot}5$. Während Thomsen sie durch Kombination der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupferoxyd, bzw. Kupferoxydul, aus der Bildungswärme von Kupfersulfat erhielt, hat v. Wartenberg sie zwar ebenfalls durch Reduktion von Kupferoxyd mit Wasserstoff bestimmt, aber in anderer Apparatur, doch mit dem Ergebnis noch höherer Zahlen, als Thomsen sie fand. Um nun gleichsam die Probe aufs Exempel zu machen, wurde einmal festgestellt, ob überhaupt die Dissoziationswärmen und die Dissoziationsdrucke solcher Oxydarten in Rechnung — nach Nernsts Wärmetheorem — und direkter Druckmessung übereinstimmen, und welche der bestimmten Dissoziationswärmen von CuO mit den Druckmessungen am CuO in Einklang stehen.

Zur Berechnung der Sauerstoffdrucke wird die exakte NERNSTsche Formulierung benutzt:

$$\log K_p = -\frac{Q_0}{4{\cdot}571 \cdot T} + \Sigma\nu\, 1{\cdot}75 \log T + \frac{\Sigma\nu\beta + \Sigma n b}{4{\cdot}571} \cdot T + \Sigma\nu C\,.$$

So wurden für die einzelnen Systeme die Sauerstoffdrucke berechnet und mit den experimentell gefundenen Werten tabellarisch verglichen.

System: $IrO_2 = Ir + O_2$

T	$p_{mm\,Hg}$ ber.	$p_{mm\,Hg}$ beob.[1]
1083	19·10	12·5
1148	48·76	34·0
1191	84·92	55
1232	137·40	96
1258	182·80	152
1283	232·28	220
1313	323·60	330
1353	465·60	570
1366	521·20	678

System: $4\,CuO = 2\,Cu_2O + O_2$

T	$p_{mm\,Hg}$ ber.	$p_{mm\,Hg}$ beob.[2]
1173	16·74	
1193	22·69	18·2
1213	30·47	28·6
1233	40·37	43·3
1253	53·10	65·2
1273	68·91	94·0
1293	90·32	135·0
1313	116·90	

System: $2\,PdO = 2\,Pd + O_2$

T	$p_{mm\,Hg}$ ber.	$p_{mm\,Hg}$ beob.[3]
953	11·2	10
1013	38·5	41
1053	80·7	129
1133	443·8	590

System: $2\,Rh_2O_3 = 4\,RhO + O_2$

T	$p_{mm\,Hg}$ ber.	$p_{mm\,Hg}$ beob.[4]
1142	16·5	26
1193	42·0	54
1243	97·8	110
1353	503·4	599
1373	659·3	660
1385	771·1	750

System: $4\,RhO = 2\,Rh_2O + O_2$

T	$p_{mm\,Hg}$ ber.	$p_{mm\,Hg}$ beob.[4]
1243	115·0	59
1293	214·2	156
1363	482·8	486
1373	570·0	602
1393	709·3	750

System: $2\,Rh_2O = 4\,Rh + O_2$

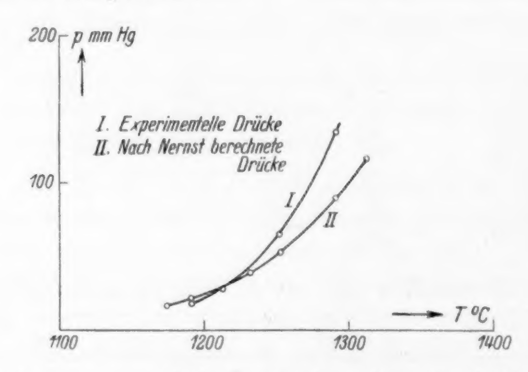
T	$p_{mm\,Hg}$ ber.	$p_{mm\,Hg}$ beob.[4]
1224	67·6	36
1233	78·6	47
1273	138·1	118
1323	264·2	240
1338	320·4	292
1358	407·6	451
1377	508·7	601
1399	687·7	748

Die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte ist so gut, als man bei den hohen Temperaturen nur erwarten kann,

---

[1]) L. WÖHLER und W. WITZMANN, loc. cit. [2]) F. BECKER, Dipl. Arbeit Darmstadt (loc. cit). [3]) L. WÖHLER, Z. Elektrochem. 11, 836. 1905. [4]) L. WÖHLER und W. MÜLLER, loc. cit.

bei denen die Messung nur auf $\pm 2°$ zu gewährleisten ist, mit welchen geringen Differenzen aber besonders bei grösseren Drucken schon starke Tensionsverschiebungen verknüpft sind. Vergleicht man daher die Dissoziationstemperaturen gleichen Druckes nach Rechnung und Bestimmung, so ergibt sich selbst beim Kupferoxyd, das die grösste Unstimmigkeit zeigt, wenigstens im mittleren Verlauf der Kurve noch deutlichere Übereinstimmung, in dem die Temperaturkurve der Druckbestimmung mit der berechneten sich kreuzt, als beim Vergleich der Drucke gleicher Temperatur.



Berechnet man umgekehrt aus den diesseits bestimmten oben angegebenen Dissoziationsdrucken von Kupferoxyd nach dem Wärmetheorem die Dissoziationswärmen, und bezieht sie mit Hilfe der extrapolierten Wärmekapazitäten der Komponenten nach obigen Gleichungen auf $T = 293$ (Zimmertemperatur), so erhält man

$$4\ CuO = 2\ Cu_2O + O_2 - 45{\cdot}33 \text{ kcal.}$$

Aus den oben gefundenen Bildungswärmen für $CuO = 33{\cdot}02$ und $Cu_2O = 43{\cdot}00$ kcal ergibt sich

$$4\ CuO = 2\ Cu_2O + O_2 - 46{\cdot}08 \text{ kcal}$$

in sehr guter Übereinstimmung mit der Rechnung. Dagegen ergeben die THOMSENschen Bildungswärmen für diese Reaktion 67·04 kcal in Übereinstimmung mit der von CH. G. MAIER (loc. cit.) auf Grund elektrometrisch gefundener Werte errechneten Zahl.

Errechnet man dagegen wieder umgekehrt aus den Angaben für die Dissoziationswärme von CuO nach THOMSEN, bzw. MAIER, und auch von v. WARTENBERG die zugehörigen Drucke, so erhält man für etwa 1050° C anstatt den tatsächlichen >200 mm Sauerstoffdruck nur minimale Bruchteile eines Millimeters Hg, von dessen Unrichtigkeit man sich aber schnell und leicht versuchlich überzeugen kann.

So wird eindeutig — und das war das erste Ziel der Versuche —, dass Sauerstofftensionen und unsere Bestimmung der Bildungswärmen bei den Oxyden des Rhodiums, Palladiums und Iridiums in Einklang stehen, aber auch beim Kupferoxyd, dessen früher gefundene Bildungswärme wesentlich verschieden von der von uns gefundenen ist. Weiterhin ergibt sich aus den Versuchen, dass unter den angegebenen Voraussetzungen sich zur Bestimmung von Bildungswärmen edlerer Oxyde die sehr einfache Reduktionsmethode mit Wasserstoff in der beschriebenen Apparatur mit Erfolg benutzen lässt. Das dritte Ziel aber war, die beobachteten Druckunterschiede der sogenannten festen Lösungen bei der Dissoziation edlerer Oxyde vielleicht als Unterschiede der Bildungswärmen verschieden weit zersetzten Oxyds wiederzufinden, und möglicherweise die Abweichungen der Angaben anderer Forscher darauf zurückführen zu können. Dafür aber zeigte sich die Methode nicht empfindlich genug, und unaufgeklärt bleibt auch, wodurch die Abweichungen der Bildungswärmen von Kupferoxyd und -oxydul, wie sie von anderen Forschern gefunden wurden, bedingt sind.

Chemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

Die Bildungswärme von Mischkristallen aus Kaliumchlorid und Kaliumbromid.

(2. Mitteilung.)

Von

M. M. Popoff und S. F. Jaworowskaja.

(Eingegangen am 20. 6. 33.)

Es wurde die Abhängigkeit der Bildungswärme der Mischkristalle von den Herstellungsbedingungen untersucht.

1. Zweck der Untersuchung. In einer früheren Arbeit[1]) haben wir mitgeteilt, dass Mischkristalle, wenn sie langsam gebildet und lange Zeit getempert worden sind, eine kleinere Bildungswärme haben als nach kurzer Temperzeit, und ferner, dass wir durch Reiben keine Mischkristalle hatten erhalten können, deren Bildungswärme der aus der Schmelze entstandenen Kristalle nahe lag.

Diese beiden Tatsachen haben wir weiter untersucht, und zwar wie früher mittels Bestimmung der Lösungswärme.

Als Objekt wurde auch hier der Mischkristall aus 60% KCl und 40% KBr gewählt.

2. Kristalle aus der Schmelze. Allgemeine Bemerkungen. In einem Glasgefäss wurde das etwa 20 g wiegende feste Gemisch der beiden Salze etwa 30 bis 40 Minuten gut gemengt und dann im Porzellantiegel geschmolzen. Nach der Erstarrung und Temperierung wurde die Masse entweder langsam innerhalb 12 bis 15 Stunden auf 70° bis 80° oder schnell in 5 Minuten bis auf 60° dadurch abgekühlt, dass der Tiegel aus dem Ofen in die mit Woodschem Metall ausgekleidete Höhlung eines Bleiblockes gebracht wurde. Die sodann in einem Achatmörser schnell zerkleinerte Masse wurde bis zur Messung über P_2O_5 im Exsiccator aufbewahrt, in der Regel 10 bis 12 Stunden lang.

3. Einfluss der Kristallisationsdauer. Diese wechselte von 20 Minuten bis zu $1^1/_2$ Stunden. Die danach 24 Stunden getemperte und langsam gekühlte Masse ergab folgende Bildungswärmen.

Kristallisationsdauer in Minuten	Bildungswärme cal (15°)
20	— 194
25	— 197
35	— 207
60	— 235
90	— 235

[1]) M. M. Popoff, A. Bundel u. W. Choller, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 302. 1930.

Um homogene Kristalle zu erhalten, muss man also den 20 g mindestens 1 bis $1^1/_2$ Stunden Erstarrungszeit geben.

4. Einfluss der Abkühlungsart. Die innerhalb 40 oder 60 Minuten erstarrten und 24 Stunden getemperten Kristalle ergaben:

Erstarrungsdauer in Minuten	Abkühlung	Bildungswärme cal
40	langsam	— 207
40	schnell	— 215
60	langsam	— 235
60	schnell	— 235

Bei gleichlange Zeit getemperten Kristallen zeigt sich also kein Unterschied nach der Abkühlungsdauer.

5. Einfluss der Temperzeit. Die Temperatur der Temperung betrug immer 620°, die Kristalle wurden danach langsam, d. h. im Ofen, gekühlt, die Kristallisationsdauer betrug stets 60 Minuten. Gefunden wurde:

Temperdauer in Stunden	Bildungswärme cal
Nicht getempert	— 210
24	— 235
120	— 254
192	— 228

Verlängerung der Temperungszeit setzt also die Bildungswärme nur bis zu einem Minimum herab, weiterhin bewirkt sie wieder Zunahme. Das hätte vielleicht die Folge einer chemischen Veränderung des Materials sein können, jedoch ergab die Probe auf Alkalescenz der wässerigen Lösung niemals einen Anhalt dafür. Der Unterschied der beiden letzten Zahlen liegt sicher ausserhalb der Fehlergrenze. Wir hatten den Effekt schon in der früheren Untersuchung festgestellt, haben aber die Messung wiederholt, um sicher zu sein, dass nicht ein zufälliger Fehler vorliegt. Die Tatsache lässt verschiedene Erklärungen zu, und wir haben deshalb weitere Versuche angestellt.

6. Untersuchung der durch Verreibung erhaltenen Mischkristalle. Um vollkommenere Mischkristalle zu erhalten, wurde für bessere Berührung der beiden Salze gesorgt und grösserer Druck angewendet. Es kam zunächst eine Kugelmühle zur Verwendung, doch wurde dadurch das Material verunreinigt, auch wenn sie aus Jaspis bestand. Die Verunreinigung erreichte 1%; dies wurde durch eine Korrektur berücksichtigt. Die Verreibungsdauer variierte von 12 bis zu 150 Stunden, bei konstanter Rotationsgeschwindigkeit.

Die Zerreibung wurde ferner nach dem bereits beschriebenen Verfahren durchgeführt, nur mit schwererem Mörserpistill. Benutzt wurde eine Reibvorrichtung von Leitz, deren Mörser und Pistill aus Achat bestanden.

Folgende Resultate wurden erhalten.

A. Jaspismühle:

Verreibungsdauer in Stunden	Bildungswärme cal
36	— 120
77	— 151
85	— 152
100	— 167
130	— 180
150	— 202

B. Achatmörser:

Verreibungsdauer in Stunden	Bildungswärme cal
5	— 163
10	— 216
20	— 216

Die Verreibung ergibt also wohl keine völlig homogenen Mischkristalle und die Bildungswärme ist kleiner als bei den Schmelzversuchen.

Zusammenfassung.

In der vorstehenden Arbeit wurde untersucht:

1. der Einfluss der Kristallisationsdauer auf die Bildungswärme der Mischkristalle, wobei konstatiert wurde, dass homogene Kristalle bei der Kristallisation von 20 g Salzen im Laufe von nicht weniger als $1^1/_2$ Stunden erhalten werden.

2. Die Abkühlungsmethode gleich temperierter Mischkristalle übt keine Wirkung auf die Bildungswärme aus.

3. Die Temperierungsdauer übt eine bedeutende Wirkung auf die Bildungswärme der Mischkristalle aus, wobei der Charakter derselben verschieden ist.

4. Bei den angewandten Methoden der Verreibung der Salze gelang es nicht, Mischkristalle zu erhalten, die der Bildungswärme nach den auf dem Wege der Kristallisation aus der flüssigen Phase erhaltenen Kristallen gleich waren.

Wir betrachten es als unsere angenehme Pflicht, den Herren Akademiker A. N. Bach, Akademiker h. c. J. A. Kablukow und Dozent K. G. Chomjakow unseren aufrichtigsten Dank für die Unterstützung unserer Arbeit auszusprechen.

Moskau, Staats-Universität, Thermisches Laboratorium von Prof. W. Luginin.

Ein Calorimeter zum Verbrennen von Chlor- und Bromderivaten.

Von

M. M. Popoff und P. K. Schirokich[1]).

(Mit 1 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 33.)

Es wurde ein Calorimeter zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Chlor- und Bromderivaten konstruiert und erprobt.

1. Die Schwierigkeit der Bestimmung der Verbrennungswärmen der organischen Chlor- und Bromverbindungen besteht in der Unbestimmtheit der Endprodukte der Verbrennung: Chlor und Brom werden bei der Verbrennung teilweise frei, teilweise in Verbindung mit Wasserstoff ausgeschieden.

M. Berthelot und Matignon[2]) verbrannten chlorhaltige Verbindungen zusammen mit Campher und reduzierten die geringe Menge von freigebliebenem Chlor in den Endprodukten der Verbrennung mit einer wässerigen Lösung von arseniger Säure zu Chlorwasserstoff. Nach ihnen wurden hierbei nicht einmal Spuren von Chlor in den nach der Verbrennung erhaltenen Gasen beobachtet.

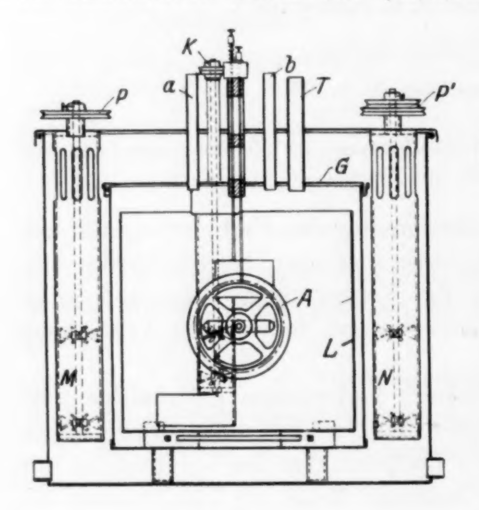
Bei der Wiederholung dieser Experimente fanden wir bei normaler Versuchsdauer immer noch freies Chlor, sowohl bei einer Analyse der Gase der Bombe als auch nach dem Temperaturverlauf der Endperiode des calorimetrischen Experimentes. Somit musste man entweder den Campherzusatz vergrössern oder die Einwirkung des Chlors mit dem Arsenik beschleunigen. Wir wählten den zweiten Weg. Zu diesem Zweck wurde die calorimetrische Bombe in einem Calorimeter untergebracht, dessen Form und Dimension es gestatteten, sie während des Versuches zu drehen und hierdurch einen möglichst schnellen Verlauf der Reaktion zwischen dem gasförmigen Chlor und der Lösung der arsenigen Säure zu erreichen. Hierbei wurde in den Fällen, wo der Chlor oder Brom enthaltende Stoff durch Kollodium entzündet wurde, derselbe ohne Beifügung eines fremden Stoffes verbrannt.

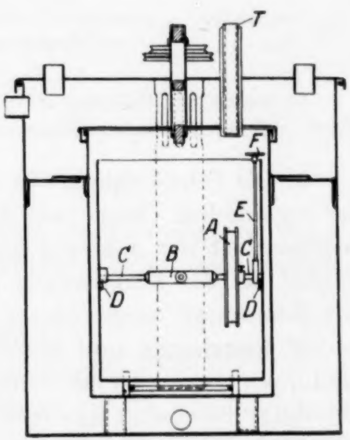
---

[1]) Die Konstruktion und Ausführung des Apparates wurde im Jahre 1929 von Bobkow ausgeführt. [2]) M. Berthelot und Matignon, Ann. Chim. (6) 28, 565. 1893.

Die Einzelheiten der calorimetrischen Apparatur.

2. Da das Drehen der Bombe nur in einem Teil der Hauptperiode und im Laufe der Endperiode des calorimetrischen Experimentes möglich war, so wurde zur Berechnung der hierbei entwickelten Wärme ein adiabatisches Calorimeter verwendet.





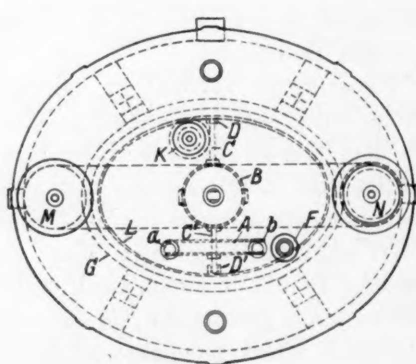


Fig. 1.

Das Calorimeter L (Fig. 1) hat eine ovale Form. Innen sind an den Seitenwänden Lager D angelötet, in welche die Ausläufer C eines auf dem Bombenkörper befestigten Ringes B gelegt werden. Auf den einen Ausläufer ist ein Ring A aufgezogen, an welchem zwei Fäden befestigt sind, die aus dem Calorimeter hinaustreten und die Bombe in Bewegung zu bringen gestatten. Um eine Hebung der Bombe bei der Drehung zu vermeiden, ist auf das eine Lager ein Ring C mit einer Klammer F aufgezogen, der den von der Bombe ausgehenden Ausläufer im Lager festhält.

Das Volumen des Calorimeters war etwa 7 Liter, seine lange Achse war 27 cm, die kurze 18·7 cm und die Höhe 25·0 cm.

Im Calorimeter befand sich ein Propellerrührwerk, dessen Rohr am Deckel der Hülle befestigt war.

Das Volumen der adiabatischen Hülle betrug ~ 63 Liter. Das Umrühren des Wassers erfolgte durch zwei Propellerrührer und die Temperaturveränderung durch Zugiessen von heissem und kaltem Wasser.

Einige Schwierigkeiten bereitete die Notwendigkeit, das Innere der Bombe vor der chemischen Einwirkung des freien Chlors zu bewahren. So erwies es sich als notwendig, die Bleieinlage unter dem Deckel der Bombe durch eine silberne zu ersetzen; ferner die Enden der die Bombe schliessenden Schrauben aus Silber herzustellen, den Platintiegel durch einen Quarztiegel zu ersetzen, die Isolation im Deckel gegen den Einfluss der sauren Lösung zu schützen und schliesslich die ganze silberne Apparatur innerhalb der Bombe elektrolytisch sorgfältig mit Chlorsilber zu überziehen.

In die Bombe wurde eine neutrale Lösung von Arsentrioxyd in einer Menge von 30 bis 40 cm³ von einer solchen Konzentration eingegossen, dass das Arsenik reichlich zur Reduktion des vorhandenen Chlors oder Broms genügte.

In der Anfangsperiode sowie zu Beginn der Hauptperiode befindet sich die Bombe in Ruhestellung. Nachdem die Zündung erfolgt ist, wird von der vierten Ablesung der Hauptperiode an die Bombe so geschaukelt, dass die in ihr befindliche Lösung die ganze seitliche Oberfläche bespült. Selbstverständlich muss die Zahl der Schaukelungen in der Minute bestimmt sein. Wir nehmen dieselbe mit 5·5 (volle Schwingungen) an. Von dieser Zahl hängt die Geschwindigkeit der Chlor- oder Bromabsorption ab, und folglich auch die Dauer der Hauptperiode, sowie der Temperaturverlauf in der Endperiode.

In der aus der Bombe erhaltenen Lösung wurde 1. die allgemeine Acidität und 2. der Rest des Arseniks bestimmt. Bei der Berechnung der gebildeten Salpetersäure muss in Betracht gezogen werden, dass Chlor und Brom bei der gegenseitigen Einwirkung mit As_2O_3 nicht in einer dem Haloid äquivalenten Menge entstehen, sondern in fast doppelt so grosser, da beim Übergang der arsenigen Säure in Arsensäure eine Zunahme von H stattfindet. Für die von uns benutzten Lösungen war diese Vergrösserung gleich 1·885, was durch mehrfache Experimente festgestellt wurde.

Der Wärmewert der Bombe wurde mittels einer Standard-Benzoesäure bestimmt. Die Bestimmungen wurden im gleichen Temperatur-

intervall ausgeführt, und zwar zwischen 18° und 19°. Bei der Berechnung der Temperatur wurden folgende Korrekturen angebracht: 1. für die Unvollkommenheit der Adiabasie, 2. für Reibungswärme, 3. für den herausragenden Faden, 4. für die Reduktion auf das Wasserstoffthermometer.

Die Zündung erfolgte durch Kollodium, die Verbrennungswärme von 1 g desselben wurde zu 2550 cal angenommen, die Wärme der Salpetersäurebildung gleich 14910 cal_{15}[1]), die Wärme der Oxydierung ist As_2O_3 äquivalent, und zwar 19050 cal_{15}[2]).

Resultate der Bestimmungen.

1. Bestimmung des Wärmewertes des calorimetrischen Systems (Bombe Nr. 1):

7526·0 und 7523·0; im Mittel 7524 ± 0·0 %.

Dasselbe (Bombe Nr. 2):

7563·9 und 7564·5; im Mittel 7564·2 ± 0·0 %.

2. Die Verbrennungswärme des Äthylenchlorhydrins $CH_2OH \cdot CH_2Cl$. Mol.-Gew. 80·497.

3538·0, 3542·4, 3534·2, 3535·2; im Mittel 3537·5 ± 0·1 %.

$$CH_2OH \cdot CH_2Cl + 2{\cdot}5\,O_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O + HCl_{\text{Lös}} + 284{\cdot}758 \text{ kcal}_{15}.$$

3. Die Verbrennungswärme des Äthylenbromids $CH_2Br \cdot CH_2Br$. Mol.-Gew. 187·864.

1539·4, 1539·1, 1556·5, 1551·6; im Mittel 1546·7 ± 0·5 %.

$$CH_2Br \cdot CH_2Br + 2{\cdot}5\,O_2 = 2\,CO_2 + H_2O + 2\,HBr_{\text{Lös}} + 290{\cdot}569 \text{ kcal}_{15}.$$

4. Die Verbrennungswärme des *p*-Dibrombenzols $C_6H_4Br_2$. Mol.-Gew. 235·862.

2979·2, 2985·9, 2979·0; im Mittel 2981·3 ± 0·1 %.

$$C_6H_4Br_2 + 6{\cdot}5\,O_2 = 6\,CO_2 + H_2O + 2\,HBr_{\text{Lös}} + 703{\cdot}182 \text{ kcal}_{15}.$$

5. Die Verbrennungswärme des Tetrabromxylols (Präparate des Akademikers N. D. Selinsky).

a) Metaderivate. Mol.-Gew. 421·712.

2240·9, 2237·8, 2235·2, 2237·7; im Mittel 2237·9 ± 0·1 %.

$$C_6Br_4(CH_3)_2 + 8{\cdot}5\,O_2 = 8\,CO_2 + H_2O + 4\,HBr_{\text{Lös}} + 943{\cdot}749 \text{ kcal}_{15}.$$

b) Orthoderivate.

2232·4, 2236·3; im Mittel 2234·4 ± 0·1 %.

Molare Verbrennungswärme 942·273 kcal_{15}.

---

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen II, 1496. [2]) M. Berthelot, Thermochimie **2**, 118. 1897.

c) Paraderivate.

2223·9, 2220·2; im Mittel 2222·1±0·1%.

Molare Verbrennungswärme 937·086 $kcal_{15}$.

Die angeführten Zahlen wollen wir ihrer absoluten Grösse nach nicht als endgültig betrachten; bei der Arbeit wurde die Hauptaufmerksamkeit auf die Ausarbeitung der Methode und weniger auf den benutzten Etalon der Verbrennungswärme, sowie auf die benutzten Präparate gerichtet.

Die Reinheit der letzteren war jedoch immerhin genügend hoch, was auch aus der bei den Bestimmungen erzielten Genauigkeit ersichtlich ist.

Obgleich die Temperatursteigerung nicht mehr als 1° beträgt und häufig auch niedriger war (0·6° bis 0·7°), so betrug der Fehler fast bei allen Bestimmungen 0·1% und nur bei der Verbrennung des Äthylenbromids erreichte er 0·5%.

Gegenwärtig haben wir eine Untersuchung der Verbrennungswärme der Haloidderivate des Benzols unternommen und gleichzeitig Massnahmen zur Messung der Temperatursteigerung des Calorimeters mit einer grösseren Genauigkeit, als das mit einem Quecksilberthermometer möglich ist, getroffen.

Für die überlassenen Präparate sagen wir dem Akademiker N. D. Selinsky unseren aufrichtigen Dank. Ausserdem betrachten wir es als eine angenehme Pflicht, dem Akademiker A. N. Bach, dem Akademiker h. c. J. A. Kablukow und Herrn M. N. Burow unseren aufrichtigsten Dank für die Unterstützung unserer Arbeit auszusprechen.

Moskau, Staats-Universität, Thermisches Laboratorium von Prof. W. Luginin.

Studien über Elektrolytgemische. II[1]).

Die Prüfung einer neuen Methode für Leitfähigkeitsmessungen.

Von

W. K. Sementschenko, B. W. Jerofejew und W. W. Serpinsky.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 8. 33.)

Es wird eine neue Methode zur Messung der Leitfähigkeit von Lösungen beschrieben, die frei von den prinzipiellen Fehlern der Methode von Kohlrausch ist und eine Genauigkeit bis zu 0·02% ergibt. Zur Nachprüfung dieser Methode wurde die Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen von KCl in den Grenzen von 0·000125 norm. bis 2·0 norm. gemessen. Während die erzielten Ergebnisse weit von denen anderer Verfasser abweichen, stimmen sie gut mit denen von Shedlowsky überein, die durch dieselbe Methode erhalten wurden.

Unsere Resultate bestätigen die theoretischen Formeln von Debye-Hückel-Onsager.

§ 1. Methodik der Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Die grosse Mehrzahl der Forscher benutzte die klassische Methode von Kohlrausch. Es bestehen jedoch prinzipielle Einwände gegen diese Methode, die in der Unzulässigkeit der Anwendung der Gleichgewichtsbedingungen auf die von einem Wechselstrom gespeiste Wheatstonsche Brücke bestehen, da diese Bedingungen nur für Gleichstrom zutreffen.

Wenn man sich eines Stromes von konstanter Frequenz bedient, so äussert sich, bei Anwendung der gebräuchlichen Vorsichtsmassregeln, der Einfluss der Selbstinduktion nur wenig und es muss nur der Einfluss der Kapazität in Betracht gezogen werden. Das Messgefäss mit dem zu untersuchenden Elektrolyt bildet stets eine mehr oder weniger bedeutende Kapazität. Die Anwesenheit dieser und anderer Kapazitäten in der Kette führt dazu, dass die Spannung und Stärke des Stromes, die periodische Funktionen der Zeit sind, der Phase nach nicht miteinander übereinstimmen. Wir wollen den Ohmschen Widerstand eines jeden Zweiges der Brücke (Resistenz) durch den Vektor „X“ und den Kapazitätswiderstand (Reaktanz) durch den Vektor „Y“ ausdrücken. Hierbei wird der Umstand, dass der Strom die Spannung überholt, durch eine Drehung des Vektors x gegen die

[1]) Siehe auch Sementschenko und Sawada, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 441. 1932.

Richtung des Uhrzeigers zum Ausdruck kommen. Der volle Widerstand (Impedanz) eines beliebigen Zweiges der Brücke wird durch den Vektor „R“ ausgedrückt:

$$R = X + iY. \tag{1}$$

Dann drückt sich die Gleichgewichtsbedingung wie folgt aus:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}, \tag{2}$$

oder

$$\frac{X_1 + iY_1}{X_2 + iY_2} = \frac{X_3 + iY_3}{X_4 + iY_4}, \tag{2'}$$

woraus

$$\begin{aligned} X_1X_4 - Y_1Y_4 &= X_2X_3 - Y_2Y_3 \\ X_1Y_4 + X_4Y_1 &= X_2Y_3 + Y_2X_3. \end{aligned} \tag{2''}$$

Die erste der Gleichungen (2″) ergibt:

$$X_1 = X_2\frac{X_3}{X_4}\left(1 + \frac{Y_1Y_4 - Y_2Y_3}{X_2X_3}\right). \tag{3}$$

Die Gleichung (3) zeigt, dass nur dann, wenn das zweite Glied in der Klammer gleich Null ist, die Gleichgewichtsbedingungen in der Kapazitäten enthaltenden Brücke mit den Gleichgewichtsbedingungen bei Gleichstrom übereinstimmen. Das kann für den Fall sein, dass $Y_1Y_4 = Y_2Y_3$ oder $Y_3 \cong Y_4 \cong 0$ ist, d. h. wenn die Kapazitätswiderstände zweier Brückenzweige sehr gering sind. Dann ist:

$$X_1 = X_2\frac{X_3}{X_4}. \tag{4}$$

Bei $Y_3 \cong Y_4 \cong 0$ ergibt die zweite der Gleichungen (2″):

$$X_4Y_1 = X_3Y_2. \tag{5}$$

Da nun die für die Messung der Leitfähigkeit bestimmten Messgefässe stets eine gewisse Kapazität besitzen, ist $Y_1 \neq 0$ und kann die Bedingung (5) nur in dem Falle erfüllt werden, dass in dem zweiten Zweige eine Kapazität enthalten ist, deren Wert durch die Gleichung

$$\frac{Y_2}{Y_1} = \frac{X_4}{X_3} \tag{6}$$

bestimmt wird.

Wenn die Kapazitäten aller vier Zweige sich von Null unterscheiden und gleicher Grössenordnung sind, so ist für die Erfüllung der Bedingung (4) die Einhaltung eines komplizierten Verhältnisses zwischen den Kapazitäten und Widerständen erforderlich, bei dem wir uns jedoch nicht aufhalten werden. Aus dem oben Gesagten geht hervor, dass es notwendig ist, die Kapazitäten möglichst gering und jedenfalls konstant zu gestalten.

Um diese Bedingung zu erfüllen, bedienten wir uns des von Wagner vorgeschlagenen Schemas der Erdung der Brücke[1]). Es wird parallel der Brücke ein gewisser konstanter Widerstand, der eine Ergänzungsbrücke darstellt, eingeschaltet. Der Zentralpunkt der Ergänzungsbrücke wird geerdet. Durch ein System von Umschaltern kann auch die Hauptbrücke mit Hilfe der Ergänzungsbrücke auf das Erdpotential gebracht werden (siehe § 2). Auch der Körper des Experimentators muss geerdet werden.

Diese Messungsmethode der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen, die von den prinzipiellen Mängeln der Kohlrauschschen Methode befreit ist, wurde zuerst von Gr. Jones und Josephs[2]) ausgearbeitet und von Shedlowsky[3]) vervollständigt. Im wesentlichen war unsere Anordnung eine Wiederholung der von Shedlowsky mit Ausnahme einiger konstruktiver Details.

§ 2. Beschreibung der Apparatur.

Das allgemeine Schema unserer Apparatur ist auf Fig. 1 gegeben. Im wesentlichen bestand sie aus einer gewöhnlichen Wheatstoneschen Brücke, die mit einem Nonius versehen war, welcher Ablesungen mit einer Genauigkeit von 0·1 mm gestattete.

Zur Erfüllung der Bedingung:

$$\frac{Y_1}{Y_2} = \frac{X_3}{X_4} \tag{7}$$

benutzten wir den von Shedlowsky[4]) vorgeschlagenen Differentialkompensationskondensator mit zwei unbeweglichen Platten (Statoren) und einer drehbaren (Rotor), die man in Kapazitätsverbindung mit jedem der Statoren bringen kann. Die Einschaltung des Kondensators ist aus Fig. 1 zu sehen: Die Statoren sind an die Punkte D und E angeschlossen, der Rotor dagegen an den Punkt C. Offenbar können wir durch Drehung des Rotors parallel dem Widerstandskasten oder dem Messgefäss eine gewisse Kapazität einschalten (bzw. ausschalten) und hierdurch den durch die Polarisation auf den Elektroden hervorgerufenen Kapazitätswiderstand (Reaktanz) des Messgefässes kompensieren. Ein doppelter Kondensator gibt die Möglichkeit, die Kapazität aus einem Zweige auszuschalten, indem man sie zum anderen Zweige hinzufügt.

Damit die Kapazität dieses Kondensators stets konstant blieb und nicht von zufälligen Einflüssen abhing, schirmten wir ihn durch einen geerdeten Metallmantel ab.

Die Erdung nach Wagner wurde folgendermassen ausgeführt: Parallel der Brücke wurde ein konstanter mit einem geerdeten Schieber versehener Widerstand

---

[1]) K. A. Wagner, Elektrotechn. Z. **33**, 635. 1912. [2]) Gr. Jones und Josephs, J. Am. chem. Soc. **50**, 1349. 1928. [3]) Shedlowsky, J. Am. chem. Soc. **52**, 1793. 1930. [4]) Shedlowsky, loc. cit., S. 1802.

(ein Ocelitstab von 2500 Ohm) mit angeschlossen. Der einpolige Umschalter *V* gestattete das Telephon entweder nach dem gewöhnlichen Schema zwischen den Punkten *A* und *B* oder zwischen *B* (dem Zentralpunkt der Brücke) und der Erde, mit anderen Worten, dem Punkte *C* (dem Zentralpunkt der Ergänzungsbrücke) einzuschalten.

Der Körper des Experimentators wurde mittels geerdeten Staniolbelages der Telephonmuscheln auf Erdpotential gebracht. Zur Erzeugung eines Tones von streng konstanter Frequenz und Stärke dienten ein einfacher Schwingungskreis mit Verstärkungskaskade von ungefähr 2000 Schwingungen/sec. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurde vor dem Telephon ein Dreiröhrenverstärker niedriger Frequenz eingeschaltet, der an Gummiröhren aufgehängt war. Die Leitungen vom Generator wurden an die Klemmen des Umschalters angeschlossen, dessen Zentralpunkt an einen der Beläge des Kondensators von veränderlicher Kapazität angeschlossen war, wobei die anderen Platten geerdet waren. Dieser Kondensator diente zur Veränderung der sogenannten Kapazitätsasymmetrie der Brücke, die sich in einer Veränderung der Lage des Minimums bei der Umschaltung der Leitungen äusserte. Da der angewandte Strom seine Richtung einige Tausendmal in der Sekunde verändert, so macht diese Erscheinung auf den ersten Blick einen sehr eigentümlichen Eindruck. Sie erklärt sich folgendermassen: Wenn wir die eine vom Generator führende Leitung mit *A*, die andere mit *B* und die Zweige der Brücke entsprechend mit *C* und *D* bezeichnen, so hat der Zweig $A+C$, ebenso wie auch der Zweig $B+D$ eine gewisse Kapazität gegen die Erde. Die bei der Umschaltung erhaltenen neuen Kapazitäten ($A+D$ und $B+C$) sind, allgemein gesprochen, den früheren nicht gleich. Diese Kapazitätsasymmetrie ruft die Verschiebung des Gleichgewichtpunktes hervor. Indem wir eine gewisse Kapazität in unserem Kondensator auswählen und sie mit Hilfe eines Umschalters in den einen Zweig einschalten, können wir diese Kapazitätsasymmetrie kompensieren und ein Verschwinden oder doch wesentliches Abnehmen dieses Effektes erreichen.

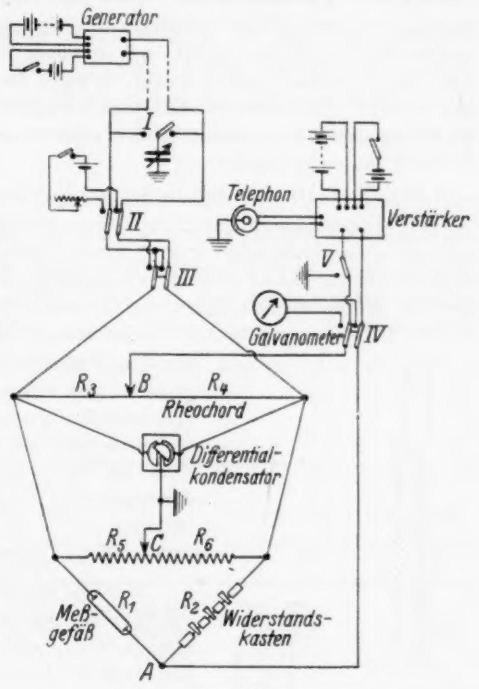


Fig. 1.

Zur Kontrolle dient der zweipolige Umschalter III, der es gestattet, die Brückenenden umzuschalten; wenn es nicht gelang, den Effekt mit Hilfe des Kondensators

vollständig zu kompensieren, so müssten zwei Punkte des Minimums bei zwei Lagen des Umschalters genommen (gewöhnlich gehen die Minima nicht mehr als 0·3 bis 0·4 mm auseinander) und als endgültiger Wert der Mittelwert angenommen werden. Die Arbeit der ganzen Apparatur kann zu jeder Zeit durch einen Gleichstrom kontrolliert werden, wozu die Umschalter II und IV dienen.

Jones und Josephs zeigten, dass die Genauigkeit der Resultate von der den Thermostat füllenden dielektrischen Flüssigkeit abhängt. Bei ihren Messungen erreichte die Differenz zwischen den Widerständen der Lösung, die in Öl- und Wasserthermostaten gemessen wurde, 0·5% des Gesamtwiderstandes bei einer Stromfrequenz von 2400. Daher benutzten wir folgende Anordnung. Ein grosser Thermostat wurde mit Wasser gefüllt und in seiner Mitte auf einem speziellen Ring ein Dewarsches Gefäss untergebracht, folglich die Lösung mit einem Dielektrikum von geringer dielektrischer Konstante umgeben. Die Temperatur des Wassers wurde mit einer Genauigkeit bis 0·1° und diejenige des Öles mit einer solchen bis zu 0·005° aufrecht erhalten.

Das Öl im Dewarschen Gefäss wurde mittels Durchblasens von Luft gerührt.

Die Temperatur wurde mittels eines Beckmannschen Thermometers gemessen und mit einer Genauigkeit von $\pm 0{\cdot}005°$ aufrecht erhalten. Von der Anwendung eines Thermoregulators mussten wir absehen, da infolge der grossen Viscosität des Öles die gebräuchlichen Thermoregulatoren nicht wohl anwendbar waren.

Um äussere elektromagnetische Einflüsse zu vermeiden, brachten wir die ganze Apparatur in einem grossen, aus einem feinmaschigen Netz hergestellten geerdeten Käfig unter (220 × 180 × 100 cm[1]). Die Kontrollmessungen zeigten, dass der Käfig keinerlei Einfluss auf den absoluten Wert und die Genauigkeit der Messungen ausübt.

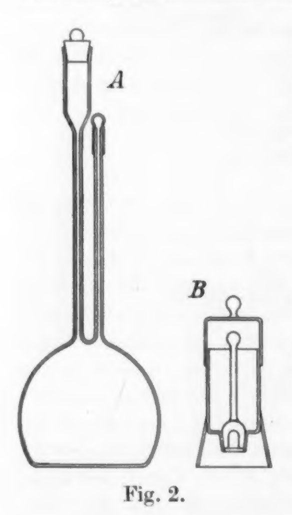


Fig. 2.

§ 3. Herstellung der Lösungen.

Zur Herstellung der Lösungen benutzten wir durch nochmalige Destillation von destilliertem Wasser mit $Ba(OH)_2$ und $KMnO_4$ in einem aus Jenaglas hergestellten Apparat bereitetes Leitfähigkeitswasser. Seine spezifische Leitfähigkeit schwankte zwischen 0·9 und höchstens $1{\cdot}8 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$.

Zur genauen Herstellung der Lösungen diente der Kolben (Fig. 2) mit zwei kapillaren Hälsen und 100 cm³ Inhalt. Der eine Hals wurde von oben mit einer Schliffkappe geschlossen; der andere lief in einen kleinen Trichter aus, an den ein Deckel und eine mit einem nach oben hebbaren Boden versehene Büchse angeschliffen waren. Das Salz wurde in der Büchse abgewogen und diese in den Trichter des Kolbens gebracht. Der eingeschliffene Stopfen, der die Öffnung im Boden verschloss, wurde gehoben und das Salz in den Kolben

[1]) Der Gedanke, den Apparat in einem Käfig unterzubringen, wurde von Prof. B. Iljin angeregt, dem wir hiermit unseren Dank aussprechen.

hinabgespült. Dieser wurde danach in den Thermostat gebracht und mit Wasser bis zum Massstrich aufgefüllt.

Das angewandte Chlorkalium — von Kahlbaum — war zweimal durch Umkristallisierung gereinigt und bei schwacher Rotglut getrocknet.

Das Salz für Konzentrationen unter 0·0025 norm. wurde auf einer Mikrowaage gewogen, und die allerverdünntesten Lösungen (unter 0·00075 norm.) wurden durch Verdünnung stärkerer hergestellt.

§ 4. Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Zur Prüfung der Apparatur untersuchten wir *KCl* in Konzentrationsgrenzen von 2 bis 0·000125 norm. Diese Messungen hatten für uns übrigens nicht nur Kontrollbedeutung, da *KCl* ein Bestandteil der Mehrzahl der Gemische war, deren Untersuchung den Hauptzweck unserer Arbeit bildete.

Die Standardlösungen zur Bestimmung der Konstanten des Gefässes wurden nach den Daten von Kraus und Parker[1]) hergestellt. Auf 1000 g Wasser enthielten diese Lösungen 76·9247, 7·4945 und 0·74766 g. Die Wägungen wurden nicht auf den leeren Raum reduziert. Die Dichten wurden mit einem Ostwaldschen Pyknometer gemessen. In der folgenden Tabelle sind alle Daten über diese Lösungen zusammengefasst.

Tabelle 1.

Nr.	Konzentration	Gewicht von *KCl* auf 1000 g H_2O	d_{18} nach den Daten von Kraus und Parker	d_{18} (nach unseren Messungen)	$\varkappa_{18°}$ spezifische Leitfähigkeit bei 18°	$\varkappa_{25°}$ spezifische Leitfähigkeit bei 25°
1	1·0 norm.	76·9247	1·04492	1·04499	0·09827	—
2	0·1 „	7·4945	1·00343	1·00345	0·011203	0·0128988
3	0·01 „	0·74766	0·99911	0·99911	0·0012943	—

Jedes Messgefässchen vom Typus Washburn (Konstante 0·5000) und Taylor (Konstante 18·6310 und 32·7858) wurde mit zwei von diesen Lösungen kalibriert, und zwar bei 18° und bei 25°. Die Resultate wurden bis auf 0·05 % abgestimmt[2]).

Wir bearbeiteten nach der Methode der kleinsten Quadrate die Daten verschiedener Forscher und auch unsere auf geringe Konzentrationen bezüglichen Daten nach der theoretischen Formel von Debye-Onsager[3]), die für binäre Elektrolyte folgendes Aussehen hat:

---

[1]) Kraus und Parker, J. Am. chem. Soc. **44**, 2422. **1922**. [2]) Unsere Daten für *KCl* sind in Tabelle 1 der dritten Mitteilung „Studien über Elektrolytgemische“ angegeben. Siehe dieses Heft S. 197. [3]) L. Onsager, Physikal. Z. **28**, 272. **1927**.

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left(\frac{5{\cdot}78 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}} z^2 \Lambda_0 + \frac{58{\cdot}0}{\eta (DT)^{1/2}} z\right) \cdot \sqrt{2zc} \tag{10}$$

oder

$$\Lambda = \Lambda_0 - a\sqrt{2zc}, \tag{11}$$

wo

$$a = \frac{5{\cdot}78 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}} z^2 \Lambda_0 + \frac{58{\cdot}0}{\eta (DT)^{1/2}} z. \tag{12}$$

Tabelle 2.

Forscher	Λ_0	α_{th}	α_{exp}	$\alpha_{th} - \alpha_{exp}$	$\frac{\alpha_{th} - \alpha_{exp}}{\alpha_{th}}$ 100%	Verdünnungsbereich	Anzahl d. Punkte in diesem Bereich
Ostwald	153·02	66·94	83·98	— 17·04	— 25·5	von 128 bis 1024	4
Jones	148·34	66·18	57·29	+ 8·89	+ 13·28		3
Walden	149·8	66·31	59·47	+ 6·84	+ 10·31		4
Boltwood	152·86	66·91	88·48	— 21·57	— 32·24		4
Lorenz u. Michael	149·9	66·43	52·2	+ 14·2	+ 21·4	von 256 bis 2048	4
Shedlowsky . . .	149·85	66·32	64·89	+ 1·53	+ 2·3	von 10077 bis 30697	9
Unsere Messungen	150·05	66·46	64·40	+ 2·06	+ 3·1	v. 600–8000	8

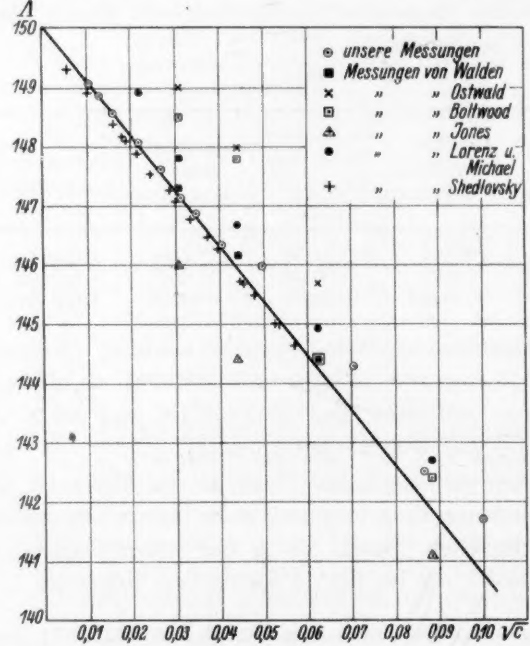


Fig. 3. Äquivalentleitfähigkeit von KCl nach Daten verschiedener Forscher. ($t = 25°$ C.)

In dieser Gleichung bedeutet Λ_0 die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, Λ die Äquivalentleitfähigkeit bei der gegebenen Verdünnung, D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, T die absolute Temperatur, Z die Valenz der Ionen, η die Viscosität des Lösungsmittels und C die Äquivalentkonzentration des Elektrolyten.

Für einwertige ($z = 1$) wässerige Lösungen nimmt der Koeffizient a bei der Temperatur 25° folgenden Wert an:

$$a = 0{\cdot}161\Lambda_0 + 42{\cdot}3.$$

Tabelle 2 enthält die Resultate der Bearbeitung der Daten nach der Debye-Onsagerschen Formel.

Es ist interessant, dass zwischen den Daten von Shedlowsky und unseren eine viel bessere Übereinstimmung besteht als zwischen irgendwelchen anderen Daten, trotzdem Shedlowsky sich hinsichtlich der Genauigkeit der Herstellung der Lösung in unvergleichlich besseren Bedingungen befand, als wir. Wir erklären diese Übereinstimmung ausschliesslich damit, dass Shedlowsky und wir ein und dieselbe Methodik benutzten, welche die einzige Messungsmethodik der Leitfähigkeit ist, die keinerlei prinzipielle Einwände hervorruft. Die starken Differenzen in den Daten der übrigen Autoren sind unserer Ansicht nach im Gegenteil eine glänzende Bestätigung der Unrichtigkeit der gebräulichen Methodik, denn Konzentrationsfehler von entsprechender Grösse können bei Ostwald, Walden, Jones u. a. nicht vorliegen.

Wie Fig. 3 zeigt, erinnert der Charakter der Gruppierung der die Resultate der anderen Autoren wiedergebenden Punkte um die unseren Messungen entsprechende Kurve an die Anordnung zufälliger Fehler um das Durchschnittsresultat.

Hierfür spricht auch der Umstand, dass der Mittelwert von Λ_0 und a_{exp} nach den Daten von Ostwald, Walden, Jones, Boltwood und Lorentz und Michael äusserst nahe bei Λ_0 und a_{exp} nach unseren und Shedlowskys Daten liegen:

Λ_0 nach verschiedenen Autoren	150·78
Λ_0 nach Shedlowsky	149·85
Λ_0 nach unseren Daten	150·05
a_{exp} nach den Daten verschiedener Autoren	68·24
a_{exp} nach Shedlowskys Daten	64·89
a_{exp} nach unseren Daten	64·40

Hierbei muss man berücksichtigen (siehe Tabelle 3), dass die Berechnung die Werte von Λ_0 und α mit einem gewissen Fehler ergibt, der nach der Fehlertheorie leicht zu berechnen ist. In diesen Grenzen ist die Übereinstimmung zwischen den Daten von SHEDLOWSKY und von uns vollständig. Ebenso ist auch die Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit der Theorie von DEBYE-ONSAGER vollständig.

Zusammenfassung.

1. Auf Grund der Anordnungen von JONES und JOSEPHS, sowie SHEDLOWSKY wurde eine Messungsmethodik der Leitfähigkeit der Elektrolyte ausgearbeitet, die den Einfluss der die Hauptfehlerquelle bei der gewöhnlichen Methode bildenden Kapazitäten beseitigt und es gestattet, die Messungen mit einer Genauigkeit bis zu 0·02 % auszuführen.

2. Mit Hilfe dieser Methodik wurde die Leitfähigkeit von KCl im Konzentrationsintervall von 2 bis 0·000125 norm. ausgeführt.

3. Die erhaltenen Ergebnisse, die sich ziemlich scharf von den schlecht miteinander übereinstimmenden Daten der anderen Autoren unterscheiden, stimmen mit den Daten von SHEDLOWSKY gut überein. Das letztere erklären wir durch die Gleichartigkeit der Methodik.

4. In den Grenzen der Fehler des Experimentes und der Extrapolation bestätigen unsere Ergebnisse die theoretische Formel von DEBYE-ONSAGER. Es ist interessant, dass die Mittelwerte von Λ_0 und α_{exp} (nach den Daten von OSTWALD, WALDEN, JONES, BOLTWOOD, LORENZ und MICHAEL) äusserst nah bei unseren und SHEDLOWSKYS Werten von Λ_0 und α_{exp} liegen.

Zum Schluss betrachten wir es als unsere angenehme Pflicht, unseren Dank der Mitarbeiterin des Laboratoriums, Frl. T. S. KITSCHKINA, für ihre Unterstützung bei den Messungen, dem Leiter der elektrischen Werkstatt S. P. DOBROWOLSKY für seine wertvollen Ratschläge bei der Konstruierung der Radioapparatur, sowie K. W. ASTACHOW, S. A. JOFFA, N. I. KOBOSEW und N. L. POKROWSKY für Überlassung von Apparaten und Reagentien auszusprechen.

Moskau, Lab. f. physikal. Ch. d. Staatl. Forschungsinstituts f. Baumaterial.

Studien über Elektrolytgemische. III[1]).

Die Leitfähigkeit der Elektrolytgemische.

Von

W. K. Sementschenko und W. W. Serpinsky.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 8. 33.)

Es werden Ergebnisse dargelegt, die mit Hilfe der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Anordnung bekommen wurden. Es wurde die Leitfähigkeit von NaN_3 von 0·001 bis 1·0 norm., $NaBr$ von 0·000125 bis 0·005 norm., KCl von 0·000125 bis 2·0 norm. und $MgSO_4$ von 0·000166 bis 2·0 norm. und der Gemische $KCl + NaN_3$, $KCl + MgSO_4$ und $KCl + NaBr + MgSO_4$ gemessen. Im grossen ganzen ist die Leitfähigkeit der binären und ternären Gemische additiv. Unsere Daten für einzelne ein-einwertige Elektrolyte bestätigen die Debye-Onsagersche Theorie besser als die früheren Daten anderer Forscher.

§ 1. Einleitung.

Die Aufgabe dieser Arbeit bestand in der Untersuchung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Gemische von den Eigenschaften der in denselben enthaltenen Komponenten und gleichzeitig in der Prüfung der Debye-Hückel-Onsagerschen Theorie an den für die einzelnen Elektrolyte erhaltenen Daten. In den theoretischen Gleichungen, die sich auf die kinetischen Probleme der Theorie der Elektrolytlösungen beziehen, wo die Ionenbewegung eine Rolle spielt, sind ausser dem die Eigenschaften der Lösung charakterisierenden Grundwert $\varkappa$, noch individuelle Konstanten enthalten, welche die Beweglichkeit eines jeden Ions bestimmen; $\varkappa$ wird durch die folgende Gleichung gegeben:

$$\varkappa = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \cdot \sum n_i Z_i^2}. \qquad (1)$$

(Hier ist ε die elektrische Elementarladung, D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, n_i die Zahl der i-Ionen in 1 cm³ und Z_i deren Wertigkeit.)

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfordert besonders bei kleinen Konzentrationen ausserordentlich grosse Genauigkeit der elektrischen Messungen und der Konzentration.

---

[1]) Sementschenko und Sawada, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 441. 1932. Sementschenko, Jerofeyew und Serpinsky, Z. physikal. Ch. (A) **167**, 188. 1933.

§ 2. Herstellung der Lösungen.

Da wir die reinen Elektrolyte in den gleichen Konzentrationen, in denen sie in den Gemischen enthalten waren, untersuchen mussten, so waren wir gezwungen auf die Methode der Herstellung der Lösungen nach Gewicht mit nachträglicher Bestimmung der Konzentration zu verzichten. Deshalb wurde der von uns beschriebene Messkolben benutzt.

Die verwandten Reagenzien stammten von Kahlbaum (KCl, $NaBr$, $MgSO_4$) und von Friedländer (NaN_3). Alle wurden vor dem Gebrauch zweimal umkristallisiert und bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Hierbei wurde NaN_3 durch dauerndes Stehenlassen im Vakuum über P_2O_5 ohne Erwärmung getrocknet.

Die spezifische Leitfähigkeit des angewandten Wassers überstieg nicht $1{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm.

§ 3. Experimentelle Ergebnisse für individuelle Elektrolyte und ihre Gemische.

Unsere Resultate sind in Tabelle 1 und 2 gegeben (siehe Tabelle 1 und 2).

Die Leitfähigkeiten von NaN_3 und $MgSO_4$ bieten ein gewisses selbständiges Interesse, und daher beginnen wir mit deren Besprechung. Die Zahl der Daten über die Leitfähigkeit der Azide überhaupt und des NaN_3 insonderheit ist äusserst gering: Uns sind bekannt die Arbeiten von Granston und Livingstone[1]) und von Günther und Perschke[2]).

Granston und Livingstone kamen zu dem Schluss, dass die wässerigen Lösungen von NaN_3 in Anwesenheit von Platinmohr unbeständig sind und zerfallen, indem sie NH_3 ausscheiden. Günther und Perschke halten im Gegenteil diese Lösungen für vollkommen beständig und nehmen an, dass es ihnen gelungen sei, deren Leitfähigkeit zu messen. Unsere Messungen bestätigen diesen Standpunkt vollkommen. Zur Prüfung der Beständigkeit leiteten wir eine Stunde lang den Strom durch eine NaN_3-Lösung, die sich in einem Gefäss mit platinierten Elektroden befand. Die danach (mit Hilfe des Nesslerschen Reagens) ausgeführte Probe auf NH_3 gab ein negatives Resultat. Ausserdem konnte man feststellen, dass die Leitfähigkeit sich bei der Durchleitung des Stromes nicht veränderte. Als Bestätigung hierfür führen wir das Protokoll von zwei Messungsserien an, in denen die einzelnen Daten durch ein halbstündiges Intervall voneinander getrennt sind, während dessen der Strom durchgeleitet wurde.

---

[1]) Granston und Livingstone, J. chem. Soc. London **1926**, 501 bis 504.

[2]) Günther und Perschke, J. chem. Soc. London **1930**, 100 bis 104.

1. Serie		2. Serie	
Widerstand im Magazin	Widerstand des Gefässes	Widerstand im Magazin	Widerstand des Gefässes
2000	4045·6	2000	4041·9
1500	4044·8	1500	4038·6
1400	4043·1	1400	4041·0
1200	4042·5	1200	4044·8
1100	4047·4	1100	4042·6
	4046·1		4041·5

Somit bestätigen unsere Ergebnisse die Schlussfolgerung von GÜNTHER und PERSCHKE über die Beständigkeit der NaN_3-Lösungen. Leider wurden die Messungen von GÜNTHER und PERSCHKE bei einer anderen Temperatur ausgeführt, und es lässt sich daher nichts über die quantitative Übereinstimmung der Daten mit unseren sagen.

Tabelle 1. Die Äquivalentleitfähigkeiten von KCl, $NaBr$ und NaN_3 bei 25° ± 0·005°.

Verdünnung V	Konzentration C	Λ_{25° KCl	Λ_{25° $NaBr$	Λ_{25° NaN_3
0·5	2·0	105·74	—	—
0·667	1·5	108·04	—	—
1·0	1·0	111·69	—	68·03
2·0	0·5	118·20	—	78·81
4·0	0·25	—	—	86·0
10·0	0·1	129·00	—	95·66
13·333	0·075	131·51	—	97·30
20·0	0·05	134·13	—	101·29
40·0	0·025	137·85	—	104·98
100·0	0·01	141·70	—	110·51
133·33	0·0075	142·50	—	112·38
200·0	0·005	144·27	119·75	113·80
400·0	0·0025	145·97	—	115·92
600·0	0·001667	146·32	122·32	—
800·0	0·00125	146·85	122·89	—
1000·0	0·001	147·11	—	117·14
1333·3	0·00075	147·61	—	—
2000·0	0·0005	148·05	123·94	—
4000·0	0·00025	148·55	—	—
6000·0	0·0001667	148·86	124·75	—
8000·0	0·000125	149·06	124·88	—

Tabelle 1 zeigt, dass die Leitfähigkeit von NaN_3 in einem ziemlich bedeutenden Konzentrationsintervall untersucht wurde. Fig. 1

gibt die Kurve der Äquivalentleitfähigkeit als Funktion der Quadratwurzel der Konzentration. Es muss hervorgehoben werden, dass die Leitfähigkeit von NaN_3 bei geringen Konzentrationen der theoretischen Gleichung besser folgt als irgendwelche andere Daten bei der gleichen Temperatur (siehe Tabelle 3).

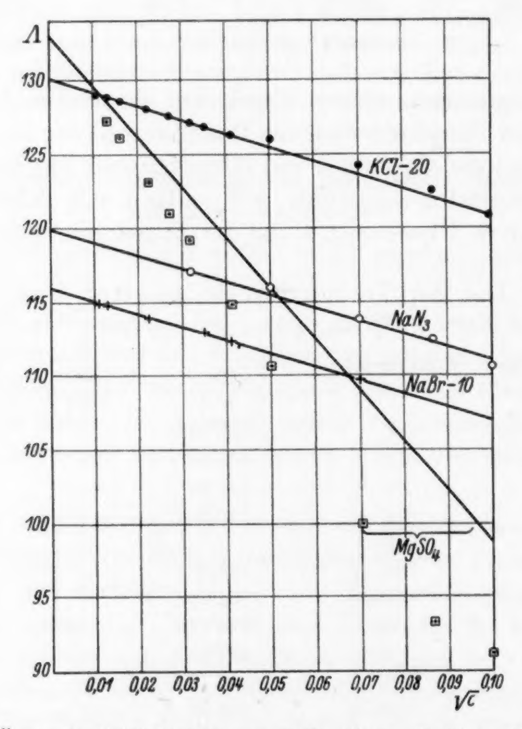


Fig. 1. Äquivalentleitfähigkeit von *KCl*, *NaBr*, NaN_3 und $MgSO_4$. [Die theoretische Kurve nach Gleichung (2)].

Für $MgSO_4$ sind die Daten bei 25° gleichfalls nicht zahlreich und stimmen, wie Tabelle 2 zeigt, nur schlecht miteinander überein. Unsere Messungen umfassen ein viel weiteres Gebiet als die früheren Messungen von Walden[1]), Jones[2]) und Harkins und Paine[3]).

---

[1]) Walden, Z. physikal. Ch. **1**, 529. 1887. [2]) Jones, Publ. Carnegie Inst. **70**, 191. 1912. Zitiert nach Walden, Leitfähigkeit der Lösungen **2**, 53. 1924. [3]) Harkins und Paine, J. Am. chem. Soc. **41**, 1155. 1919.

Tabelle 2. Die Äquivalentleitfähigkeit von $MgSO_4$ bei 25° nach den Daten verschiedener Autoren.

Verdünnung V	Äquivalent-konzentration C	Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda_{25°}$			
		Unsere Messungen	WALDEN[1]	JONES[2]	HARKINS und PAINE[3]
1	2	3	4	5	6
0·5	2·0	23·55	—	—	—
0·667	1·5	28·01	—	—	—
1·0	1·0	32·63	—	—	$33{\cdot}6_0$
1·429	0·7	—	—	—	$37{\cdot}3_8$
2·0	0·5	40·36	—	—	$40{\cdot}7_5$
4·0	0·25	—	—	40·7	—
5·0	0·2	—	—	—	$49{\cdot}8_1$
8·0	0·125	—	—	51·5	—
10·0	0·1	58·51	—	—	$57{\cdot}8_4$
13·333	0·075	59·97	—	—	—
14·286	0·7	—	—	—	$62{\cdot}2_0$
16·0	0·0625	—	—	62·4	—
20·0	0·05	65·50	—	—	$66{\cdot}5_0$
32·0	0·03125	—	73·0	—	—
40·0	0·025	74·56	—	—	—
50·0	0·02	—	—	—	$79{\cdot}0_2$
64·0	0·01563	—	83·0	72·5	—
100·0	0·01	91·28	—	—	$88{\cdot}9_2$
128·0	0·0078	—	92·6	—	—
133·33	0·0075	93·45	—	—	—
200·0	0·005	98·98	—	—	98·8
256·0	0·0038	—	101·8	97·7	—
400·0	0·0025	110·50	—	—	—
500·0	0·002	—	—	—	110·9
512·0	0·00195	—	110·1	105·5	—
599·9	0·00166	114·85	—	—	—
1000·0	0·001	119·09	—	—	117·6
1024·0	0·00098	—	116·9	114·5	—
1333·3	0·00075	120·90	—	—	—
2000·0	0·0005	123·12	—	—	123·2
2048·0	0·00049	—	—	—	—
4000·0	0·00025	126·04	—	—	—
5999·0	0·000166	127·15	—	—	—

Ausser KCl, NaN_3 und $MgSO_4$ wurde noch $NaBr$ gemessen. Da diese Messungen nur für eine geringe Anzahl von Konzentrationen ausgeführt werden, so halten wir es nicht für möglich, dieselben mit den Daten anderer Autoren zu vergleichen.

---

1) WALDEN, Z. physikal. Ch. **1**, 529. 1887. 2) JONES, Publ. Carnegie Inst. **70**, 191. 1912. Zitiert nach WALDEN, Leitfähigkeit der Lösungen **2**, 53. 1924. 3) HARKINS und PAINE, J. Am. chem. Soc. **41**, 1155. 1919.

Tabelle 3

Elektrolyt	Beobachter	Λ_∞	α_{exp}	α_{theor}	$\alpha_e-\alpha_t$	$\frac{\alpha_e-\alpha_t}{\alpha_t}\cdot 100$	Verdünnungsbereich	Anzahl der Punkte
1	2	3	4	5	6	7	8	9
KCl[1]	Shedlowsky	149·85	64·89	66·42	− 1·53	− 2·3	1000 bis 30000	9
KCl[1]	Unsere Messungen	150·05 ∓ 0·13	64·40 ∓ 1·11	66·46 ∓ 0·02	− 2·06	− 3·1	600 bis 8000	8
$NaBr$	„	125·85	60·13	62·56	− 2·43	− 3·9	600 bis 8000	5
NaN_3	„	119·80	60·55	61·59	− 1·04	− 1·7	133·3 bis 1000	4
$MgSO_4$	Jones	130·33	375·6	168·5	207·1	+ 12·2	128 bis 2048	4
$MgSO_4$	Walden	133·14	255·8	170·3	85·5	+ 50·2	128 bis 1024	4
$MgSO_4$	Unsere Messungen	132·98	221·38	170·90	51·18	+ 30·6	600 bis 6000	6
$MgSO_4$	Harkins und Paine	131·59	220·03	169·34	50·69	+ 29·9	100 bis 2000	5

Tabelle 3 enthält die Resultate der theoretischen Bearbeitung sowohl unserer als auch anderer Daten für alle vier Elektrolyte nach der Formel von Debye-Hückel-Onsager:

$$\Lambda = \Lambda_0 + \alpha\sqrt{2ZC}. \tag{2}$$

wo Λ die Äquivalentleitfähigkeit bei der gegebenen Verdünnung, Λ_∞ dieselbe bei einer unendlichen Verdünnung, C die Äquivalentkonzentration ist und α für die binären Elektrolyte durch die Gleichung

$$\alpha = \frac{5{\cdot}78}{(DT)^{3/2}} 10^5 Z^2 \Lambda_0 + \frac{58{\cdot}0}{\eta\,(DT)^{1/2}} Z \tag{3}$$

bestimmt ist.

Hier haben D, T und Λ_0 die gleiche Bedeutung wie bei den Formeln (1) und (2), η ist die Viscosität der Lösungsmittel und Z die Valenz der Ionen (siehe Tabelle 3).

Die beste Übereinstimmung wurde für NaN_3 erhalten, wo die Abweichung sogar geringer ist als bei den Daten von Shedlowsky für KCl, die als mustergültig angesehen werden können. Im ganzen ist die Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit der Theorie immer

[1]) Die Daten für KCl werden in unserer ersten Arbeit für eine grosse Anzahl Autoren angeführt.

bedeutend besser als diejenige der älteren Daten; besonders gross ist die Differenz in dem Falle von $MgSO_4$. In dieser Hinsicht stehen unsere Daten nur hinter denjenigen von SHEDLOWSKY zurück. Diese Übereinstimmung schreiben wir, wie schon früher gesagt, der prinzipiellen Richtigkeit unserer Methodik zu.

Wir wollen jetzt zu den für die Gemische erhaltenen Ergebnisse übergehen.

Beide binären Gemische ($KCl + NaN_3$ und $KCl + MgSO_4$) wurden bei konstanten Gesamtkonzentrationen, die 0·01 und 0·1 norm. für das erste Gemisch und 0·001, 0·01, 0·1 und 2·0 norm. für das zweite betrugen, und verschiedenen Verhältnissen der Komponenten untersucht. Die Tabellen 4 und 5 und die Fig. 2 und 3 geben die erhaltenen Resultate.

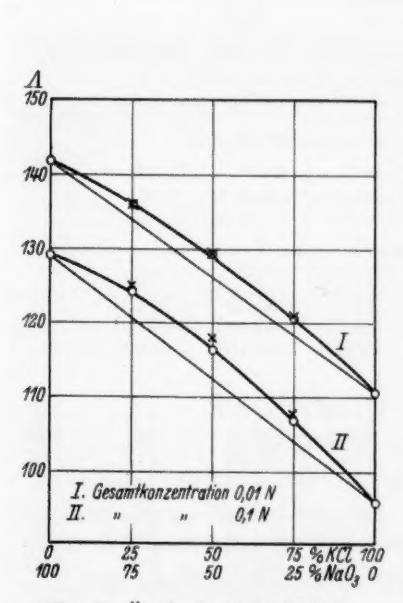


Fig. 2. Äquivalentleitfähigkeit von $KCl + NaN_3$.

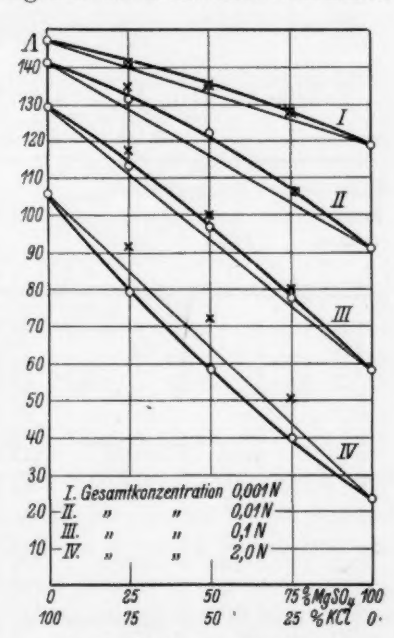


Fig. 3. Äquivalentleitfähigkeit von $KCl + MgSO_4$.

Die gebräuchliche Bestimmung des Begriffes der Additivität in der Anwendung auf die äquivalente Leitfähigkeit wird durch die Formel

$$\Lambda' = \sum n_i \Lambda_i$$

ausgedrückt, wo n_i bezeichnet, welchen Teil des Gemisches (in Äquivalenten ausgedrückt) der gegebene Elektrolyt ausmacht, und Λ_i,

Tabelle 4. Die Äquivalentleitfähigkeit des Gemisches $KCl + NaN_3$. $t° = 25° \pm 0·005$.

Gesamt-konzen-tration	Konzentrationen		$\Lambda_{25°}$	Λ' ber. nach Formel (4)	Λ'' ber. nach Formel (5)	$\Lambda - \Delta'$	$\Lambda - \Lambda''$
	KCl	NaN_3					
1	2	3	4	5	6	7	8
0·1	0·1	—	129·00	—	—	—	—
0·1	0·075	0·025	124·21	124·88	120·67	− 0·67	+ 3·54
0·1	0·05	0·05	116·25	117·71	112·35	− 1·46	+ 3·90
0·1	0·025	0·075	106·94	107·44	103·29	− 0·50	+ 3·65
0·1	—	0·1	95·66	—	—	—	—
0·01	0·01	—	141·7	—	—	—	—
0·01	0·0075	0·0025	135·57	135·73	133·73	− 0·16	+ 1·84
0·01	0·005	0·005	129·23	129·04	126·26	+ 0·19	+ 2·97
0·01	0·0025	0·0075	120·51	120·78	117·79	− 0·17	+ 3·28
0·01	—	0·01	110·51	—	—	—	—

Tabelle 5. Die Äquivalentleitfähigkeit des Gemisches $KCl + MgSO_4$. $t° = 25° \pm 0·005$.

Gesamt-konzen-tration	Konzentration		$\Lambda_{25°}$	Λ' ber. nach Formel (4)	Λ'' ber. nach Formel (5)	$\Lambda - \Lambda'$	$\Lambda - \Lambda''$
	KCl	$MgSO_4$					
1	2	3	4	5	6	7	8
2·0	2·0	—	105·74	—	—	—	—
2·0	1·5	0·5	79·48	91·12	85·19	− 11·64	− 5·71
2·0	1·0	1·0	58·36	72·16	64·64	− 13·80	− 6·25
2·0	0·5	1·5	39·85	50·56	44·10	− 10·71	− 4·25
2·0	—	2·0	23·55	—	—	—	—
0·1	0·1	—	129·0	—	—	—	—
0·1	0·075	0·025	113·49	117·26	111·38	− 3·77	+ 2·11
0·1	0·05	0·05	96·99	99·82	93·76	− 2·83	+ 3·23
0·1	0·025	0·075	77·81	79·44	75·94	− 1·63	+ 1·87
0·1	—	0·1	58·52	—	—	—	—
0·01	0·01	—	141·7	—	—	—	—
0·01	0·0075	0·0025	131·4	134·50	129·09	− 3·10	+ 2·31
0·01	0·005	0·005	122·5	121·63	116·48	+ 0·67	+ 5·82.
0·01	0·0025	0·0075	106·9	106·58	103·87	+ 0·32	+ 3·03
0·01	—	0·01	91·26	—	—	—	—
0·001	0·001	—	147·11	—	—	—	—
0·001	0·00075	0·00025	141·44	142·21	140·19	+ 0·77	+ 1·25
0·001	0·0005	0·0005	135·20	135·59	133·06	− 0·39	+ 2·14
0·001	0·00025	0·00075	127·87	127·82	126·03	+ 0·05	+ 1·84
0·001	—	0·001	119·0	—	—	—	—

dessen Äquivalentleitfähigkeit im reinen Zustande bei der gleichen Konzentration, wie er im Gemisch hat, bedeutet. Nach dieser Formel sind die auf Fig. 2 und 3 mit Kreuzen dargestellten und die in der fünften Spalte der Tabellen 4 und 5 angegebenen Leitfähigkeiten aus-

gerechnet. Auf Grund gewisser theoretischer Erwägungen (siehe § 4) hielten wir es für richtiger, die Additivität durch eine andere Formel:

$$\Lambda'' = \sum n_i \Lambda_{ic} \quad (5)$$

auszudrücken.

n_i hat hier dieselbe Bedeutung und Λ_{ic} bedeutet die Äquivalentleitfähigkeit des reinen Elektrolyts bei einer der Total-Konzentration des Gemisches gleichen Konzentration. Auf Fig. 3 und 4 ist die durch die Formel 5 bestimmte Äquivalentleitfähigkeit durch gerade Linien dargestellt; die entsprechenden Werte sind in der sechsten Spalte der Tabelle 4 und 5 eingetragen.

Tabelle 6 gibt die Resultate für ternäre Gemische. Die Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den nach der Formel (4) errechneten Werten tritt mit genügender Schärfe zutage (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6. Die Äquivalentleitfähigkeit der Gemische $KCl + NaBr + MgSO_4$. $t° = 25° \pm 0·005°$.

Konzentration des Gemisches	Konzentration			$\Lambda_{25°}$	Λ' ber. nach Formel (4)	Λ'' ber. nach Formel (5)	$\Lambda - \Lambda'$	$\Lambda - \Lambda''$
	KCl	$NaBr$	$MgSO_4$					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0·005	0·001667	0·001667	0·001666	127·61	127·63	121·00	− 0·02	+ 6·61
0·005	0·00125	0·00125	0·00250	122·37	122·68	115·50	− 0·31	+ 6·87
0·0005	0·0001667	0·0001667	0·0001666	133·46	133·58	131·70	− 0·12	+ 1·76
0·0005	0·000125	0·000125	0·000250	131·53	131·50	129·56	+ 0·03	+ 1·97

§ 4. Einige theoretische Bemerkungen.

Die traditionelle Bestimmung der Additivität der Äquivalentleitfähigkeit der Elektrolytgemische nach der Formel (4) ist jeglicher theoretischer Begründung bar, obgleich sie in vielen Fällen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment gibt.

Der physikalische Sinn dieser Bestimmung ist in der Voraussetzung enthalten, dass die spezifische Leitfähigkeit des Gemisches der Summe der spezifischen Leitfähigkeiten ihrer Komponenten gleich ist. Sogar vom Standpunkt der klassischen Theorie ist das unrichtig, da der Grad der Dissoziation und folglich auch die Leitfähigkeit sich bei der Einführung neuer Ionen ändern muss. Vom Standpunkt der heutigen Theorie der Leitfähigkeit der Elektrolyte von Debye-Hückel-Onsager wird bekanntlich eine Veränderung der Leitfähigkeit bei geringen Konzentrationen durch die sogenannte Relaxationskraft hervor-

gerufen. Je dichter die Ionenatmosphäre ist und je weniger beweglich die in derselben enthaltenen Ionen sind, um so stärker wird die hemmende Wirkung sein. Wenn ihre Wirkung nur von ihrer Dichte abhängen würde, so könnte man die Leitfähigkeit der Gemische berechnen, indem man die Leitfähigkeiten bei Konzentrationen nimmt, die der Gesamtkonzentration des ganzen Gemisches entsprechen, d. h. indem man die Formel (5) benutzt.

Unsere Daten zeigen, dass diese Formel keine guten Resultate gibt. In allen sechs Fällen (siehe Fig. 2 und 3) kommen die experimentellen Punkte ausserhalb der der Gleichung (5) entsprechenden Geraden zu liegen.

Nur im Falle der Gemische von KCl und $MgSO_4$ kann man denken, dass bei einer Gesamtkonzentration der Lösung zwischen 0·1 und 2·0 norm. die Formel (5) gute Resultate geben kann, da auf Fig. 3 zu bemerken ist, dass die experimentelle Kurve sich bei einer Vergrösserung der Gesamtkonzentration einer Geraden nähert, und bei einer Konzentration von 2·0 norm. aus einer Konvexen zu einer Konkaven wird.

Für ternäre Gemische gibt die Formel (5), wie Tabelle 6 zeigt, unvergleichlich viel schlechtere Resultate als Formel (4).

Bennewitz, Küchler und Wagner[1]) arbeiteten eine Theorie der Leitfähigkeit von Lösungen, die ein Gemisch von dreierlei Art Ionen enthalten, aus, unter der Bedingung, dass die Konzentration des einen Ions im Vergleich zu den beiden anderen gering ist. Sie zeigten, dass sich hierbei die Geschwindigkeiten der Ionen „verdurchschnittlichen", d. h. die Beweglichkeit der schnellen verringern sich, die Beweglichkeiten der langsamen dagegen steigen.

Die von ihnen ausgeführten Bestimmungen der Überführungszahlen in den Gemischen HCl und $BaCl_2$, KCl und HCl, $BaCl_2$ und KCl bestätigen qualitativ ihre theoretischen Schlussfolgerungen. Man kann annehmen, dass für Ionen mit wenig differierenden Beweglichkeiten diese Verdurchschnittlichung derartig ist, dass die Verringerung der Beweglichkeit des einen Ions fast genau durch die Vergrösserung der Beweglichkeit der anderen Ionen kompensiert wird.

Bei solcher gleichzeitigen Wirkung kompensieren sich diese Veränderungen gegenseitig, indem sie den Eindruck der Additivität der Eigenschaften hervorrufen, die tatsächlich nicht durch die Unver-

[1]) Bennewitz, Küchler und Wagner, Physikal. Z. **30**, 623. 1930.

änderlichkeit, sondern im Gegenteil durch die Veränderung der Beweglichkeit aller beteiligten Ionen bedingt ist. Diese Ansicht findet ihre Bestätigung in der kürzlich erschienenen Arbeit von SPAGHT[1]) über die Leitfähigkeit von Gemischen bei hohen Frequenzen.

In diesem Falle verschob die Beigabe von KCl, HCl und KOH, deren Leitfähigkeit wenig von der Frequenz abhängt, zur Lösung von $Ca_2Fe(CN)_6$ das Maximum der Dispersion in das Gebiet der geringeren Konzentrationen, d. h. sie verringerte die Relaxationszeit, die als Mass der Geschwindigkeit der Bildung der Ionenatmosphäre dient.

Die Frage nach der Additivität der Leitfähigkeit ist für die Abschätzung der Genauigkeit der für sehr geringe Konzentrationen erhaltenen Resultate, wo eine Korrektur auf die Leitfähigkeit des Lösungsmittels eingeführt wird, von Wichtigkeit. Wenn die Abweichungen von der Additivität gross sind, so sind diese Korrekturen illusorisch und die Resultate nur wenig zuverlässig.

Wir hoffen, in nächster Zeit zu einer eingehenden Besprechung dieser Frage zurückkehren zu können.

Kürzlich erschienen theoretische Arbeiten von FALKENHAGEN und FISCHER[2]) und ONSAGER und FUOSS[3]), die eine allgemeine Lösung des Problems der Leitfähigkeit für eine, eine beliebige Anzahl Ionen enthaltende Lösung gibt. Die Lösung ist jedoch so allgemein, dass ihre Anwendung auf individuelle Fälle bisher noch äusserst schwierig ist, und wir sind daher nicht in der Lage zu sagen, wie weit die Theorie durch unsere Ergebnisse bestätigt oder widerlegt wird.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Leitfähigkeit untersucht: NaN_3 von 0·001 bis 1·0 norm. (12 Punkte), $NaBr$ von 0·000125 bis 0·005 norm. (6 Punkte), $MgSO_4$ von 0·000166 bis 2·0 (18 Punkte), der Gemische von $KCl+NaN_3$ bei einer Gesamtkonzentration von 0·1 und 0·001 norm. und den Verhältnissen der Komponenten von 3:1, 1:1, 1:3, von $KCl+MgSO_4$ bei den Gesamtkonzentrationen von 0·001, 0·01, 0·1 und 2·0 norm. und denselben Proportionen der Komponenten, von $KCl+NaBr+MgSO_4$ bei den Gesamtkonzentrationen von 0·005 und 0·0005 und den Proportionen der Komponenten 1:1:1 und 1:1:2.

---

[1]) SPAGHT, Physikal. Z. **33**, 534. 1932. [2]) FALKENHAGEN und FISCHER, Physikal. Z. **33**, 941. 1932. Siehe auch ONSAGER, J. physical Chem. **36**, 2689. 1932. [3]) ONSAGER und FUOSS, J. physical Chem. V. **36**, 2689. 1932.

2. Die theoretische Bearbeitung für individuelle Elektrolyte nach der Formel der Debye-Hückel-Onsagerschen Theorie zeigt in allen Fällen eine bessere Übereinstimmung als die älteren Messungen (mit Ausnahme der Shedlowskyschen Daten für *KCl*), was wir durch die prinzipielle Richtigkeit der angewandten Methodik erklären.

3. Die Daten für zweifache und dreifache Gemische in kleinen Konzentrationen stimmen mit den auf Grund der gebräuchlichen Voraussetzung über die Additivität der spezifischen Leitfähigkeit errechneten Werten der Leitfähigkeit gut überein. Wir betrachten jedoch diese Übereinstimmung nicht als Bestätigung der Unabhängigkeit der Beweglichkeit der Ionen von der Zusammensetzung der Lösung, die der heutigen Theorie der Leitfähigkeit der Elektrolyte widerspricht. Wir nehmen vielmehr an, dass diese Übereinstimmung durch eine „Verdurchschnittlichung“ der Beweglichkeit im Gemisch, d. h. das Anwachsen der langsameren und die Verringerung der schnelleren Beweglichkeiten der Ionen hervorgerufen wird.

Wir betrachten es als unsere angenehme Pflicht, unseren Dank Frl. T. S. Kitschkina, die die verantwortungsvolle Arbeit der Herstellung der Lösungen ausführte, und B. W. Jerofejew für Überlassung des Natriumazids auszusprechen.

Moskau, Lab. d. physikal. Ch. d. Staatl. Forschungsinstitutes f. Baumaterialien.

Über die Potentiale in fremdionigen Elektrolyten.

Von

O. Essin und M. Lozmanowa.

(Eingegangen am 19. 8. 33.)

Es wurden die *Au*-Potentiale in fremdionigen Elektrolyten: $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$ und $AgNO_3$ gemessen und ihre geradlinige Abhängigkeit von dem Potential des entsprechenden mit dem Elektrolyten gleichnamigen Ionen besitzenden Metalles gezeigt. Die Ursachen dieser Potentialbildung wurden diskutiert.

Die osmotische Theorie des Potentialsprunges an der Grenze Metall | Elektrolyt gibt eine Vorstellung über den Mechanismus der Potentialbildung und über dessen Berechnung (nach der Formel von W. Nernst), wenn das Metall sich in der Lösung seiner Ionen befindet. Diese Theorie, die auf der selektiven osmotischen Einwirkung der Ionen bei der Potentialbildung begründet ist, stiess auf Schwierigkeiten, für den Fall, dass das Metall sich in der Lösung seines komplex gebundenen Ions befindet.

F. Haber[1]) hat auf Grund der Messungen von G. Bodländer und W. Eberlein[2]) an dem System $Ag | K_3Ag(CN)_4, H_2O$ gezeigt, dass die Konzentration der Ag^+-Ionen in diesen Lösungen so klein ist (z. B. in der Lösung 0·05 norm. $AgNO_3 + 1$ norm. KCN wird sie gleich etwa fünf bis acht einzelnen Ionen im Liter, d. h. $8 \cdot 10^{-24}$ Grammionen/Liter), dass sie nicht einmal kinetisch das Potential bestimmen kann, noch weniger dessen Beständigkeit und Reproduzierbarkeit bedingen kann. Die Geschwindigkeit, mit der die Zersetzung und Neubildung der Komplexanionen $Ag(CN)_4^{3-} \rightleftarrows Ag^+ + 4\,CN^-$ zu erfolgen hätte, müsste ausserordentlich viel grösser sein als die höchste uns bekannte Geschwindigkeit (Lichtgeschwindigkeit), während durch Versuche von Le Blanc und Schick[3]) festgestellt wurde, dass die Dissoziationsgeschwindigkeit z. B. der Kupferkomplexanionen $Cu(CN)_2^- \rightleftarrows Cu^+ + 2\,CN^-$ eine bedeutend geringere ist als Lichtgeschwindigkeit. Deshalb werden diese Potentiale, nach F. Haber, durch die anderen Ionen der Lösung, nämlich durch die Anionen, bestimmt.

---

[1]) F. Haber, Z. Elektrochem. **10**, 433, 773. 1904. [2]) G. Bodländer und W. Eberlein, Z. anorg. Ch. **39**, 197. 1904. [3]) Le Blanc und Schick, Z. physikal. Ch. **46**, 213. 1903.

Durch eine Reihe von Forschungen[1]) wurde weiter ein starker Einfluss der Zusätze von sogenannten „Neutralsalzen", d. h. Elektrolyten, die keine mit dem Metall gemeinsamen Ionen haben, gezeigt. Dabei erwies sich, dass die Neutralsalze nicht nur das Potential vermindern (d. h. es nach der negativen Seite verschieben), sondern bei gewissen Bedingungen es erhöhen.

Die Arbeiten in dem Gebiete der elektrokapillaren Erscheinungen zeigten ausserdem, dass die Struktur der elektrolytischen Doppelschicht und also in gewissem Masse das Potential nicht nur von den Zusätzen der Neutralsalze, sondern auch von verschiedenen anderen kapillaraktiven Stoffen abhängt[2]).

„Führt man die osmotische Theorie der Potentiale konsequent bis zu Ende, so müsste man annehmen, dass das Potential eines Metalles nicht nur von der Anzahl der gleichnamigen Ionen abhängen sollte, sondern von der Anzahl aller vorhandenen Ionen und Moleküle, welche vermöge ihrer kinetischen Energie ja ebenfalls einen osmotischen Druck ausüben müssten[3])." Wenn die fremden Ionen nicht nur durch die Änderung des Aktivitätskoeffizienten der gleichnamigen Ionen auf das Potential des Metalles einwirken, so entsteht das natürliche Streben, diese Erscheinung in reiner Form zu untersuchen, d. h. die Potentiale der Metalle in den Lösungen nur der Neutralsalze in völliger Abwesenheit der gleichnamigen Ionen zu messen. Bis zur Neuzeit herrschte die Meinung, dass die Messung dieser Potentialsprünge kaum möglich ist, da bei den Versuchen zufällige, schlecht reproduzierbare Werte erhalten wurden. Durch die Arbeiten von A. Schmid und seinen Mitarbeitern[4]) wurde aber festgestellt, dass man in einigen Fällen mittels der gewöhnlichen Kompensationsmethode reproduzierbare Zahlen erhalten kann. Sie haben bei den Messungen der Potentiale des metallischen Kupfers in wässerigen Lösungen der

---

[1]) Harned, J. Am. chem. Soc. **37**, 2460. 1915; **38**, 1986. 1916; **42**, 1808. 1920. Z. physikal. Ch. **117**, 1. 1925. Michaelis und Mizutani, Z. physikal. Ch. **112**, 68. 1924. A. Sachanow, „Forschungen in dem Gebiete der Elektrochemie", Odessa 1916, S. 187. Poma und Patroni, Z. physikal. Ch. **87**, 196. 1914. Prgeborowsky, Z. physikal. Ch. **107**, 276. 1923. N. Isgarischew, Z. Elektrochem. **32**, 281. 1926; **34**, 128. 1928. [2]) Gouy, Ann. Physik **7**, 125. 1917. Freundlich und Wreschner, Koll. Z. **28**, 250. 1921. A. Frumkin, Z. physikal. Ch. **111**, 203. 1924; **116**, 493. 1925. Z. Physik **25**, 92. 1926. [3]) R. Kremann und Rob. Müller, „Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse und Polarisation" **1**, 321. 1930. [4]) A. Schmid und W. Winkelmann, Helv. chim. Acta **13**, 304. 1930. A. Schmid, P. Vögele und W. Winkelmann, Helv. chim. Acta **15**, 1393. 1932; **16**, 20, 22. 1933.

Kalium- bzw. Natriumsalze bei verschiedenen Konzentrationen der letzteren gefunden, dass das Potential des Kupfers mit der Konzentrationsvergrösserung des Elektrolyten (d. h. der fremden Ionen) nach der negativen Seite verschoben wird; dabei war der Einfluss der Natur der Anionen auf den Potentialwert bedeutend stärker als der der Natur der Kationen.

Die von uns durchgeführten Versuche mit dem System: $Cu \mid NaCl \mid KCl$ gesätt. $\mid$ 1 norm. $KCl_1 Hg_2Cl_2 \mid Hg$ bei $t = 16°$ C ergaben die entsprechenden Zahlen von A. SCHMID und W. WINKELMANN[1]) nahestehende Resultate.

Die kompliziertesten Verhältnisse bestehen für die Potentiale der elektronegativen Metalle in den Lösungen von fremdionigen Salzen, wie aus der Arbeit von A. MACAULAY, G. WHITE und E. SPOONER[2]) folgt. Diese Autoren stellten die allgemeine Frage auf: welches Potential ein Metall in der Lösung der fremdionigen Salze annimmt und welche Faktoren es bestimmen, und kamen zu dem Schluss, dass in diesem Falle p_H der Lösung und Sausertoff der Luft eine grosse Rolle spielen. Ausserdem hat der Überspannungswert des Wasserstoffes an dem betreffenden Metall eine besondere Bedeutung. So erwies sich, dass, wenn das Metall einen kleinen Überspannungswert hat, sein Potential hauptsächlich durch p_H der Lösung bestimmt und von der Natur des Anions unabhängig ist (d. h. das Metall verhält sich ähnlich der Wasserstoffelektrode) und umgekehrt. In allen Fällen, wo der Einfluss des Luftsauerstoffes ausgeschlossen wurde, fand sich ein konstantes und reproduzierbares Potential (mit Ausnahme von Al und Stahl).

Man muss also erwarten, dass die elektropositiven Metalle (Au, Ag, Cu) in den Lösungen fremder und auch elektropositiver Kationen die einfachsten Objekte zur Untersuchung sein müssten. Dementsprechend haben wir die Messungen der Potentiale in den Systemen: $Au \mid CuSO_4$, $Au \mid Cu(NO_3)_2$ und $Au \mid AgNO_3$ mittels der gewöhnlichen Kompensationsmethode durchgeführt. Das zu untersuchende System wurde sorgfältig vor Luftsauerstoff geschützt und in dem Thermostat gehalten. Für jede Konzentration des Elektrolyten wurde das Potential an drei Au-Elektroden (meist gleichzeitig) gemessen. Wie die Metalle waren auch die Reagenzien von garantierter Reinheit (z. B. war $Au = 99{\cdot}99\%$, $CuSO_4$ und $Cu(NO_3)_2$ waren chemisch reine, zweimal umkristallisierte Präparate usw.).

---

[1]) Siehe Anmerkung 4, S. 210. [2]) A. MACAULAY, G. WHITE und E. SPOONER, Nature **126**, 914. 1931. Chem. Ztrblt. **1931**, I, 907.

1. System: $Au \mid CuSO_4 \mid NH_4NO_3$ gesätt. | 1 norm. KCl, $Hg_2Cl_2 \mid Hg$.

Wie aus den orientierenden Versuchen folgte, braucht das *Au*-Potential in diesen Lösungen (sowie auch in nächstfolgenden) eine gewisse Zeit, um eine konstante und reproduzierbare Grösse zu erreichen. Diese Zeit ist sehr verschieden und ändert sich sogar unter anscheinend gleichen Bedingungen von einer Elektrode zur anderen. Deshalb wurde die Potentialänderung im Laufe der Zeit an drei *Au*-Elektroden untersucht. Dabei erwies sich, wie man aus folgender Tabelle sieht, dass das Potential mit der Zeit nach der positiven Seite verschoben wird, so lange bis es eine konstante für die gegebene Konzentration charakteristische Grösse erreicht. So ändert sich z. B. das Potential für $Au \mid$ 2 norm. $CuSO_4$ in folgender Weise (die Zahlen bedeuten Millimeter der Messbrücke):

Datum	1-Elektrode in mm	2-Elektrode in mm	Datum	1-Elektrode in mm	2-Elektrode in mm
1. II.			2. II.		
16 Std. 10 Min.	174	—	17 Std. 56 Min.	190	—
16 „ 20 „	—	177	18 „ 00 „	—	187
16 „ 25 „	178	—	18 „ 14 „	190	—
16 „ 40 „	182	—	18 „ 30 „	—	189
16 „ 45 „	—	180	18 „ 45 „	190	—
16 „ 55 „	185	—	18 „ 50 „	—	190
17 „ 00 „	—	183	3. II.		
17 „ 10 „	185	—	13 Std. 15 Min.	190	—
17 „ 45 „	—	186	13 „ 17 „	—	190
			15 „ 50 „	190	—
			16 „ 00 „	—	190

Diese Werte wurden auf die Wasserstoffskala der Potentiale umgerechnet. Dabei wurde für jede Konzentration die mittlere Grösse aus drei so erhaltenen Potentialen genommen. In folgender Tabelle sind diese Resultate zusammengestellt.

$CuSO_4$-Konzentration	Das *Au*-Potential bei $t = 12°$ C; $E_{Au \mid CuSO_4}$
2 norm.	+ 0·632 Volt
1·5 „	+ 0·619 „
1·0 „	+ 0·616 „
0·75 „	+ 0·604 „
0·50 „	+ 0·596 „
0·25 „	+ 0·568 „
0·125 „	+ 0·557 „
0·0125 „	+ 0·513 „

Im Gegenteil zu dem System $Cu \mid NaCl$ verschiebt sich das Au-Potential mit der Verminderung der $CuSO_4$-Konzentration nach der negativen Seite. Man bekommt den Eindruck, dass dieses Potential durch die Kationen der Lösung bestimmt wird, während die Änderung des Cu-Potentials mit der $NaCl$-Konzentration dem eines Anionenpotentials ähnlich ist. Deshalb war es von Interesse, das Verhältnis, in dem die Au-Potentiale zu den Cu-Potentialen in denselben $CuSO_4$-Konzentrationen stehen, zu verfolgen, um zu erkennen, ob hier eine Erscheinung wie bei der HABERschen Glaselektrode[1]) stattfindet, die sich je nach Umständen wie eine H^+-, Na^+- oder K^+-Elektrode[2]) verhält. Zu diesem Zwecke wurden die Cu-Potentiale in entsprechenden $CuSO_4$-Konzentrationen gemessen. Dabei wurden folgende Werte erhalten:

$CuSO_4$-Konzentration	Cu-Potential bei $t = 12°$ C $E_{Cu \mid CuSO_4}$	$CuSO_4$-Konzentration	Cu-Potential bei $t = 12°$ C $E_{Cu \mid CuSO_4}$
2 norm.	+ 0·3215 Volt	0·50 norm.	+ 0·3095 Volt
1·5 „	+ 0·3185 „	0·25 „	+ 0·3030 „
1·0 „	+ 0·3150 „	0·125 „	+ 0·2990 „
0·75 „	+ 0·3120 „	0·0125 „	+ 0·2820 „

Wenn wir jetzt an der Abszissenachse die Cu-Potentiale und an der Ordinatenachse die Au-Potentiale in entsprechenden $CuSO_4$-Lösungen fixieren, so erhalten wir eine Gerade. Die Abhängigkeit zwischen $E_{Au \mid CuSO_4}$ und $E_{Cu \mid CuSO_4}$ kann also in folgender Weise

$$E_{Au \mid CuSO_4} = a + b\, E_{Cu \mid CuSO_4}$$

ausgedrückt werden. Die Konstanten a und b wurden graphisch und so auch rechnerisch ermittelt. Die Resultate dieser Rechnungen sind in folgender Tabelle gegeben.

$CuSO_4$-Konzentration	$E_{Au \mid CuSO_4}$	$E_{Cu \mid CuSO_4}$	$E_{Au \mid CuSO_4} - 0·490$	$E_{Cu \mid CuSO_4} - 0·275$	$b = \frac{E_{Au \mid CuSO_4} - 0·490}{E_{Cu \mid CuSO_4} - 0·275}$
2 norm.	+ 0·632	+ 0·3215	0·142	0·0465	3·05
1·5 „	+ 0·619	+ 0·3185	0·129	0·0430	3·00
1·0 „	+ 0·616	+ 0·3150	0·126	0·0400	3·15
0·75 „	+ 0·604	+ 0·3120	0·114	0·0370	3·08
0·50 „	+ 0·596	+ 0·3095	0·106	0·0340	3·12
0·25 „	+ 0·568	+ 0·3030	0·078	0·0280	2·88
0·125 „	+ 0·557	+ 0·2990	0·067	0·0240	2·88
0·0125 „	+ 0·513	+ 0·2820	0·023	0·0070	3·30

Im Mittel: $b =$ 3·04
$a = -$ 0·335 Volt

[1]) F. HABER und Z. KLEMENSIEWICZ, Z. physikal. Ch. **67**, 385. 1909. [2]) Vgl. z. B. K. HOROVITZ, Z. physikal. Ch. **115**, 424. 1925.

Es ist also

$$E_{Au\,|\,CuSO_4} = -\,0{\cdot}335 + 3{\cdot}04\,E_{Cu\,|\,CuSO_4},$$

oder da

$$E_{Cu\,|\,CuSO_4} = E^0_{Cu} + \frac{R\,T}{2\,F}\ln f_{Cu}\,m_{Cu}$$

ist, so wird

$$E_{Au\,|\,CuSO_4} = (3\cdot E^0_{Cu} - 0{\cdot}335) + \frac{3\,R\,T}{2\,F}\ln f_{Cu}\cdot m_{Cu},$$

d. h. unsere Au-Elektrode verhält sich analog der Cu-Elektrode, mit dem Unterschied, dass das Au-Potential sich dreimal so stark mit der $CuSO_4$-Konzentration ändert.

Nach den erhaltenen Werten der Cu-Potentiale haben wir die Aktivitätskoeffizienten berechnet und ihre Übereinstimmung mit der Formel von Debye und Hückel[1]) geprüft. Diese Rechnungen wurden in ähnlicher Weise wie in der Arbeit von M. Quintin[2]) gemacht. Entsprechend der Nernstschen Formel ist

$$E_{Cu\,|\,CuSO_4} = E_0 + 0{\cdot}0001\,T\log f_{Cu} + 0{\cdot}0001\,T\log m_{Cu}.$$

Wir setzen

$$E'_0 = (E_0 + 0{\cdot}0001\;T\log f_{Cu})$$

und aus der experimentalen Kurve $E'_0 = \varphi(\sqrt{m})$ erhalten wir mittels Extrapolation E_0 (als Grenzwert von E'_0 bei $m = 0$) gleich 0·3522 Volt (bei 12° C). Dann berechnen wir $\log f_{Cu}$. Gemäss der Theorie von Debye und Hückel ist:

$$\log f = -\,\frac{h\,z^2\sqrt{\mu}}{1 + g\cdot\alpha\sqrt{\mu}},\quad \text{wo } h = \frac{1}{2{\cdot}303}\,\frac{\varepsilon^2}{2\,D\,k\,T}\,g$$

$$g = \sqrt{\frac{8\,\pi\,\varepsilon^2 N}{D\,k\,T\,1000}}\quad\text{und } \mu = {}^1/_2\,\Sigma\,m_i z_i^2.$$

Für unseren Fall (angenommen, dass nach Drude $D = 88{\cdot}23 - 0{\cdot}4044\,t - 0{\cdot}001035\,t^2$ ist) erhalten wir

$$\log f_{Cu\,|\,CuSO_4} = -\,\frac{3{\cdot}975\sqrt{m}}{1 + 0{\cdot}653\sqrt{m}\cdot 10^8\,\alpha}.$$

Die für verschiedene Konzentrationen berechneten Grössen für α sind in folgender Tabelle gegeben.

---

1) P. Debye und E. Hückel, Physikal. Z. **24**, 185. 1923. 2) M. Quintin, C. r. **193**, 846. 1931.

m	$E_{Cu \mid CuSO_4}$	$\log f_{Cu}$	$a \cdot 10^8$
1	+ 0·3215	− 1·0771	4·1
0·75	+ 0·3185	− 1·0596	4·0
0·50	+ 0·3150	− 1·0035	3·9
0·375	+ 0·3120	− 0·9894	3·7
0·25	+ 0·3095	− 0·8947	3·7
0·125	+ 0·3030	− 0·8245	3·1
0·0625	+ 0·2990	− 0·6631	3·1
0·00625	+ 0·2820	− 0·2596	4·1

Im Mittel: $a \cdot 10^8 = 3·7$

Nach den Angaben von M. Quintin ist a bei $t = 17°$ C gleich 3·8 Å.

2. System $Au \mid Cu(NO_3)_2 \mid NH_4NO_3$ gesätt. | 1 norm. KCl, $Hg_2Cl_2 \mid Hg$.

Die Messungen in diesem System wurden ganz ähnlich wie im vorhergehenden durchgeführt. Das Au-Potential in $Cu(NO_3)_2$-Lösungen verschiebt sich mit der Zeit ganz analog der $CuSO_4$-Lösungen nach der positiven Seite. Um hier das Au-Potential mit dem Cu-Potential zu vergleichen, wurden die entsprechenden Messungen in dem System $Cu \mid Cu(NO_3)_2$ durchgeführt. Wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist, besteht hier dieselbe geradlinige Abhängigkeit zwischen den Potentialen, wie im vorhergehenden Fall, mit den Koeffizienten a und b, die den bei $CuSO_4$ gefundenen nahestehen.

$t = 16°$ C.

$Cu(NO_3)_2$-Konzentration	$E_{Au \mid Cu(NO_3)_2}$	$E_{Cu \mid Cu(NO_3)_2}$	$E_{Au \mid Cu(NO_3)_2} - 0·400$	$E_{Cu \mid Cu(NO_3)_2} - 0·250$	$b = \frac{E_{Au \mid Cu(NO_3)_2} - 0·400}{E_{Cu \mid Cu(NO_3)_2} - 0·250}$
7 norm.	+ 0·8834	+ 0·4298	0·4834	0·1798	2·68
5 „	+ 0·8334	+ 0·4082	0·4334	0·1582	2·74
3 „	+ 0·7752	+ 0·3820	0·3752	0·1320	2·83
2 „	+ 0·7160	+ 0·3658	0·3160	0·1158	2·72
1·5 „	+ 0·6987	+ 0·3569	0·2987	0·1069	2·79
1·0 „	+ 0·6702	+ 0·3468	0·2702	0·0968	2·79
0·75 „	+ 0·6576	+ 0·3402	0·2576	0·0902	2·86
0·50 „	+ 0·6340	+ 0·3331	0·2340	0·0831	2·82
0·25 „	+ 0·6105	+ 0·3254	0·2105	0·0754	2·79
0·125 „	+ 0·5771	+ 0·3197	0·1771	0·0697	2·54
0·0125 „	+ 0·5631	+ 0·3079	0·1631	0·0579	2·81
0·00125 „	+ 0·5325	+ 0·2979	0·1325	0·0479	2·77

Im Mittel: $b = 2·76$
$a = -0·2915$ Volt

Also:

$$E_{Au \mid Cu(NO_3)_2} = -0·291 + 2·76\, E_{Cu \mid Cu(NO_3)_2},$$

oder
$$E_{Au \mid Cu(NO_3)_2} = (2·76 \cdot E^0_{Cu \mid Cu(NO_3)_2} - 0·2915) + 2·76 \frac{RT}{2F} \ln f_{Cu} m_{Cu}.$$

3. System $Au \mid AgNO_3 \mid NH_4NO_3$ gesätt. $\mid$ 1 norm. $KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg$.

In den Versuchen mit $AgNO_3$ musste, abgesehen von den oben erwähnten Vorsichtsmassregeln, noch das zu untersuchende System sorgfältig vor Licht geschützt werden. Hier verschiebt sich das *Au*-Potential mit der Zeit nach negativer Seite, bis es eine konstante Grösse erreicht:

Datum	*Au*-Potential in 2 norm. $AgNO_3$	
	1-Elektrode	2-Elektrode
11. IV.	+ 0·865	+ 0·821
12. IV.	+ 0·836	+ 0·813
13. IV.	+ 0·810	+ 0·810
14. IV.	+ 0·810	+ 0·810

Um das *Au*-Potential in den $AgNO_3$-Lösungen mit dem *Ag*-Potential zu vergleichen, wurden entsprechende Messungen durchgeführt. Wie in den vorhergehenden Fällen wird hier dieselbe Abhängigkeit festgestellt:

$$E_{Au \mid AgNO_3} = a + b E_{Ag \mid AgNO_3}.$$

Die entsprechenden Resultate der Rechnungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

$t = 14°$ C.

$AgNO_3$-Konzentration	$E_{Au \mid AgNO_3}$	$E_{Ag \mid AgNO_3}$	$E_{Au \mid AgNO_3} - 0·037$	$b = \frac{E_{Au \mid AgNO_3} - 0·037}{E_{Ag \mid AgNO_3}}$
7 norm.	+ 0·820	+ 0·824	0·783	0·95
5 „	+ 0·819	+ 0·819	0·782	0·96
3 „	+ 0·816	+ 0·810	0·779	0·96
2 „	+ 0·810	+ 0·803	0·773	0·96
1·5 „	+ 0·808	+ 0·799	0·771	0·96
1·0 „	+ 0·802	+ 0·792	0·765	0·96
0·75 „	+ 0·793	+ 0·787	0·756	0·96
0·50 „	+ 0·777	+ 0·779	0·740	0·95
0·25 „	+ 0·776	+ 0·765	0·739	0·96
0·125 „	+ 0·751	+ 0·752	0·714	0·95
0·0125 „	+ 0·713	+ 0·708	0·676	0·95
0·00125 „	+ 0·675	+ 0·665	0·638	0·96

Im Mittel: $b = 0·96$
$a = + 0·037$ Volt

Es folgt

$$E_{Au \mid AgNO_3} = 0·037 + 0·96\, E_{Ag \mid AgNO_3},$$

oder $$E_{Au \mid AgNO_3} = (0·96\, E^0_{Ag \mid AgNO_3} + 0·037) + 0·96 \frac{RT}{F} \ln f_{Ag^+} m_{Ag^+}.$$

Die vorstehenden Tabellen zeigen also, dass das Potential der Au-Elektrode in Lösungen fremdioniger Salze eine geradlinige Funktion des Potentials des entsprechenden Metalles ist:

$$E_{Au\,|\,MeX} = a + b E_{Me\,|\,MeX}.$$

Die Konstanten a und b hängen von der Natur des Metalles (Me) und in gewissem Masse von der Natur des Elektrolyten (MeX) ab:

Für $CuSO_4$ $a = -0{\cdot}335$, $b = 3{\cdot}04$,
„ $Cu(NO_3)_2$ $a = -0{\cdot}291$, $b = 2{\cdot}76$,
„ $AgNO_3$ $a = +0{\cdot}037$, $b = 0{\cdot}96$.

Für die Grösse der Konstanten a und b scheint das Kation des Elektrolyten von wesentlicher Bedeutung zu sein; die Au-Elektrode in den Lösungen anderer elektropositiver Kationen kann also als Elektrode des entsprechenden Metalles (Cu, Ag usw.) betrachtet werden. Es ist deswegen zweckmässig, das Au-Potential als eine Funktion der Kationenaktivität des entsprechenden Metalles auszudrücken:

$$E_{Au\,|\,MeX} = E^0_{Au\,|\,MeX} + b\frac{RT}{nF}\ln f_{Me} c_{Me}.$$

Die Arbeiten der letzten Zeit haben gezeigt, dass die Glaselektrode je nach Umständen sich als Wasserstoffelektrode in sauren Lösungen als Na^+-Elektrode bzw. Ag^+-Elektrode in den Lösungen von entsprechenden Salzen verhält[1]). Die Au-Elektrode ist also im gewissen Sinne ähnlich der Glas- bzw. Quarzelektrode[2]). M. Dole[3]) hat weiter festgestellt, dass das Glas sich nicht immer wie eine ideale Wasserstoffelektrode verhält, d. h. dass sein Potential sich mit der Aktivität der Wasserstoffionen nicht exakt nach der Nernstschen Formel ändert. Er hat experimental gezeigt, dass die Abweichung des Glaspotentials von dem Wasserstoffpotential bei Anwesenheit der Salze von Li, K und Na folgendermassen ausgedrückt werden kann:

$$e^{\frac{F(E_g - E_H)}{RT}} - 1 = \frac{B}{a^n_{H^+}}.$$

Diese Gleichung hat wie unsere für die Au-Elektrode geltende Gleichung einen Korrekturfaktor neben dem Logarithmus der Ionenaktivität.

Der Fall der Au-Elektrode (bzw. des Potentials der Metalle in fremdionigen Elektrolyten) wird sich aber prinzipiell von dem Fall

1) Vgl. z. B. K. Horovitz, Z. physikal. Ch. **115**, 424. 1925. 2) Béla v. Lengyel, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 425. 1931. 3) M. Dole, J. Am. chem. Soc. **53**, 4260. 1931; **54**, 3095. 1932.

der Glaselektrode unterscheiden. Während das Glas, als Phase, in seiner Zusammensetzung die Ionen (wie seine elektrolytische Leitfähigkeit zeigt), die in der Lösung vorhanden sind, enthält, hat die Au-Elektrode keine vorher gegebenen Aktivitäten von Cu, Ag usw. Diese müssen hier irgendwie entstehen.

Man kann z. B. (im Rahmen der klassischen Theorie) annehmen, dass die Potentialsprünge an der Grenze Gold | fremde Lösung infolge der Wechselwirkung zwischen metallischem Gold und den Kationen der Lösung ausgebildet wird:

$$Au + Ag^{+} \rightarrow Au^{+} + Ag$$

oder

$$2\,Au + Cu^{2+} \rightarrow 2\,Au^{+} + Cu$$

oder

$$Au + Cu^{2+} \rightarrow Au^{+} + Cu^{+}$$

(und ähnlich für das Au^{3+}).

Diese Prozesse müssen hier stattfinden, da das Gold, welches keine gleichnamigen Ionen in der Lösung hat, nach der NERNSTschen Formel ein sehr negatives Potential besitzen soll

$$E_{Au\,|\,Au^{+}} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{P_{Au^{+}}}{k\,c_{Au^{+}}}$$

(bei $c_{Au^{+}} = \sim 0$ ist $E_{Au\,|\,Au^{+}} = \sim -\infty$). Die Fremdkationen der Lösung, die kein entsprechendes P_{Me} haben, werden ein sehr positives Potential bilden:

$$E_{Me\,|\,Me^{+}} = -\frac{RT}{nF}\ln\frac{P_{Me}}{k\,c_{Me^{+}}}$$

(bei $P_{Me} = \sim 0$ ist $E_{Me\,|\,Me^{+}} = \sim +\infty$). Deshalb wird das Gold teilweise sich auflösen, und die entsprechenden Mengen der Kationen werden sich abscheiden. Das so entstehende Potential wird z. B. für die $AgNO_3$-Lösung durch folgende Gleichungen bestimmt:

$$E_{Ag\,|\,Ag^{+}} = E_{Au\,|\,Au^{+}} = E_{Au\,|\,AgNO_3}$$

und also

$$\frac{P_{Au^{+}}}{k_1 c_{Au^{+}}} = \frac{P_{Ag^{+}}}{k_2 c_{Ag^{+}}}.$$

Gemäss den stöchiometrischen Verhältnissen des Prozesses ist $c_{Au^{+}} = k_3 P_{Ag^{+}}$, dann ist

$$c_{Au^{+}} = k_4 P_{Au^{+}}^{1/2}\, c_{Ag^{+}}^{1/2},$$

d. h.

$$E_{Au\,|\,AgNO_3} = -\frac{RT}{F}\ln k_5 P_{Au^{+}}^{1/2} + \frac{1}{2}\frac{RT}{F}\ln c_{Ag^{+}}.$$

Dies stimmt aber nicht mit dem Experiment überein, da b in diesem Falle nicht gleich 0·5 sondern 0·96 ist. Ähnliche Abweichungen erhält man für die Cu^{2+}-Ionen und noch grössere für den Fall des Au^{3+}.

Diese Prozesse müssen stattfinden, bilden aber infolge des sehr positiven Charakters des Goldes wahrscheinlich wenig Au^+ und Me, um einen beständigen und reproduzierbaren Potentialsprung zu schaffen. Sie kommen vielleicht im Vergleich mit den Adsorptionskräften der Oberfläche. Die Kationen des Elektrolyten, die an der Oberfläche des Goldes adsorbiert werden, bilden die positive Belegung der elektrolytischen Doppelschicht und erschöpfen den Hauptteil der Adsorptionskräfte der Oberfläche. Deshalb kann man die negative Belegung der Doppelschicht, die aus dem Überschuss der Anionen der Lösung gebildet wird, als diffuse Belegung betrachten. Die Struktur der so ausgebildeten Doppelschicht wird in gewissem Sinne ähnlich ihrer Struktur im Maximum der unsymmetrischen ($\Phi_+ \neq \Phi_-$) Elektrokapillarkurve[1]).

Die Ladung der Einheit der Oberfläche der positiven Belegung der Doppelschicht (η_+) ist der Menge der adsorbierten Kationen proportional, die ihrerseits, gemäss der FREUNDLICHschen Gleichung[2]), eine Funktion ($k_0 \cdot c^m$) von der Elektrolytkonzentration ist:

$$\eta_+ = k_1 c^m.$$

Andererseits wird die Ladung der negativen diffusen Belegung der Doppelschicht entsprechend GOUY[3]) gleich

$$\eta_- = k_2 \sqrt{c}\left(e^{\frac{nFE}{2RT}} - e^{-\frac{nFE}{2RT}}\right).$$

Da $|\eta_+| = |\eta_-|$ ist, so wird:

$$k_1 c_m = k_2 \sqrt{c}\left(e^{\frac{nFE}{2RT}} - e^{-\frac{nFE}{2RT}}\right).$$

Da unser Potential einen genügend grossen positiven Wert besitzt, so kann das zweite Glied in der Klammer vernachlässigt werden; dann

$$k c^{m-\frac{1}{2}} = e^{\frac{nFE}{2RT}},$$

oder

$$E = \frac{2RT}{nF} \ln k + (2m-1)\frac{RT}{nF} \ln c.$$

Vergleicht man diese Gleichung mit der experimentell gefundenen, so erhält man

$$b = (2m-1),$$

d. h. für den Fall $AgNO_3$, wo $b = \sim 1$, ist $m = \sim 1$; für Cu^{2+}-Ionen, wo $b = \sim 3$ ist, wird $m \cong 2$.

---

[1]) O. STERN, Z. Elektrochem. **30**, 508. 1924. [2]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie. Vgl. auch S. MOKRUSCHIN und O. ESSIN, Koll. Z. **41**, 106. 1927. [3]) A. GOUY, C. r. **149**, 654. 1909. J. Physique Rad. **9**, 459. 1910. Ann. Physik **7**, 129. 1917. D. CHAPMAN, Phil. Mag. **25**, 475. 1913.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Potentiale in fremdionigen Elektrolyten an den Grenzen $Au \mid CuSO_4$, $Au \mid Cu(NO_3)_2$, $Au \mid AgNO_3$ und die ihnen entsprechenden Potentiale in gleichen Lösungen $Cu \mid CuSO_4$, $Cu \mid Cu(NO_3)_2$ und $Ag \mid AgNO_3$ bei verschiedenen Konzentrationen der Salze gemessen.

2. Es wurde gezeigt, dass das Au-Potential in allen diesen Fällen eine geradlinige Funktion des Potentials des Metalles der Elektrolytkationen ist

$$E_{Au \mid MeX} = a + b E_{Me \mid MeX}$$

und durch folgende logarithmische Abhängigkeit von der Kationenaktivität des Elektrolyten dargestellt werden kann:

$$E_{Au \mid MeX} E^0_{Au \mid MeX} + b \frac{RT}{nF} \ln f_{Me} c_{Me}.$$

3. Es wurden die Gründe dieser Potentialbildung betrachtet und die Möglichkeit, sie durch die Adsorptionskräfte zu erklären, gezeigt.

Die Verfasser sind Herrn Prof. A. Frumkin, wirkendem Mitglied der Akademie der Wissenschaft U. d. S. S. R., für seine liebenswürdige und wertvolle Unterstützung dieser Arbeit zu verbindlichstem Dank verpflichtet.

Sverdlovsk, Elektrochem. Laborat. d. Ural. Physik.-chem. Forschungsinstitut „Uralphyschim".

Über die Parawasserstoffumwandlung an Kohleoberflächen bei tiefen Temperaturen.

Von

K. W. Rummel.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut Frankfurt a. M.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 9. 33.)

An Kohlen verschiedener Herstellung wird der Einfluss der Vorbehandlung, Gasbeladung und Aktivierung auf die Tieftemperaturkatalyse des Parawasserstoffes ermittelt. Es ergibt sich, dass die Katalyse im allgemeinen nicht von Verunreinigungen der Kohle herrührt. Weiterhin zeigt sich unter anderem, dass Einwirkung von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickoxyd bei Zimmertemperatur und darüber hemmend auf die Tieftemperaturkatalyse wirkt, im Gegensatz zu der früher mitgeteilten Beschleunigung der Reaktion durch O_2-Beladung bei der Temperatur der flüssigen Luft. Druck- und Temperaturabhängigkeit werden festgestellt und die Gesamtheit der Beobachtungen einheitlich zu deuten versucht.

In einer vorangehenden Arbeit[1]) wurde gezeigt, dass der Umwandlungsmechanismus der heterogenen Parawasserstoffkatalyse bei hohen und bei tiefen Temperaturen verschieden ist. Während bei hohen Temperaturen die Umwandlung über die Bildung freier Atome zustande kommt, bleibt bei tiefen Temperaturen das H_2-Molekül als solches erhalten. Es besteht im letzteren Fall eine Analogie einerseits zu der homogenen Umwandlung im festen Wasserstoff, die von Cremer und Polanyi[2]) untersucht wurde, andererseits zu der mittlerweile veröffentlichten homogenen Katalyse, die nach L. Farkas und Sachsse[3]) bei Zusatz paramagnetischer Gase festgestellt wurde. Es wurde damals von uns die Vermutung ausgesprochen und durch Versuche begründet, dass die heterogene Katalyse bei tiefen Temperaturen ebenso wie die homogene Katalyse von Farkas auf magnetische Kräfte zurückzuführen sei. Eine spätere Veröffentlichung von Taylor[4]) über die katalytische Wirksamkeit einiger Oxyde kommt zu derselben Auffassung. In der vorliegenden Arbeit sollen nähere Angaben über die katalytische Umwandlung bei tiefen Temperaturen an

---

[1]) K. F. Bonhoeffer, A. Farkas und K. W. Rummel, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 225. 1933. [2]) E. Cremer und M. Polanyi, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 459. 1933. [3]) L. Farkas und H. Sachsse, Z. physikal Ch. (B) **23**, 1. 1933. [4]) H. S. Taylor und H. Diamond, J. Am. chem. Soc. **55**, 2613. 1933.

Adsorptionskohle gemacht werden. Durch neuere Untersuchungen[1]) ist man in der Lage Adsorptionskohlen von definierter Beschaffenheit, hohem Reinheitsgrad und bekannter Eigenschaften in reproduzierbarer Weise herzustellen.

Es kamen hier folgende Kohlen zur Verwendung:

1. Holzkohle unbekannter Herkunft, mit der die ersten Versuche von K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK[2]) ausgeführt wurden.

2. Aktivkohle II PTH (Farbwerke Höchst).

3. Knochenkohle.

4. a) Kokosnusskohle (Amerikanische gasaktivierte) ungereinigt, Aschegehalt 1·5%.

b) Dieselbe Kohle mit HF und HCl gereinigt (Präparat MAGNUS). Aschegehalt kleiner als 0·02%. Einige Messungen von A. MAGNUS und H. GIEBENHAIN[3]), wurden an einer derartigen Kohle vorgenommen.

5. Holzkohle gereinigt (Präparat MAGNUS) Aschegehalt 0·02%. An dieser Kohle wurden die Messungen von A. MAGNUS und A. KRAUS[4]) durchgeführt.

6. Zuckerkohle (Präparat FRUMKIN) Aschegehalt 0·02%. Hinsichtlich der Elektrolytadsorption war diese Kohle ursprünglich vom Typ der Wasserstoffkohlen[5]).

7. Zuckerkohle (eigenes Präparat) aus feinster Raffinade nach zweimaligem Umfällen mit Alkohol, verkohlt bei 500° bis 600°, Aschegehalt 0·02%.

a) unaktiviert.

b) aktiviert, bei 1000° 2 Stunden lang im CO_2-Strom.

Von den untersuchten Kohlen sind die Zuckerkohlen die reinsten.

Bei den Versuchstemperaturen ist die Adsorption von Wasserstoff an Kohle so gross, dass sich bei kleinem schädlichen Raume nur wenige Prozent des Wasserstoffes in der Gasphase sich befinden. Entnimmt man zur Messung der Kohle, die man bei der betreffenden Temperatur rasch mit Wasserstoff gesättigt hat, nach einer bestimmten Zeit Proben desorbierten Gases, nachdem das im toten Raume befindliche Gas kurz abgesaugt worden ist, so kann man annehmen, dass man direkt die Reaktion in der Adsorptionsphase messen kann. Dies Verfahren hat den Vorzug, dass man nicht durch Diffusion gefälschte Reaktionsgeschwindigkeiten bekommt. Ein Fehler könnte bei der Probenahme entstehen, wenn, wie A. R. UBBELOHDE[6]) angibt, die

[1]) Siehe besonders die Arbeiten von BARTELL und MILLER, BERL, FRUMKIN, U. HOFMANN, MAGNUS, RUFF und die Zusammenfassung von E. LANDT, Koll. Beih. **37**, 1. 1932. [2]) K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 113. 1929, sowie die Messungen von H. S. TAYLOR und A. SHERMAN, Trans. Farad. Soc. **28**, 247. 1932. [3]) A. MAGNUS und H. GIEBENHAIN, Z. physikal. Ch. (A) **164**, 209. 1933. [4]) A. MAGNUS und A. KRAUS, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 161. 1932. [5]) B. BRUNS und A. FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 141. 1929. [6]) A. R. UBBELOHDE, Trans. Farad. Soc. **28**, 291. 1932.

beiden Wasserstoffmodifikationen ihren verschiedenen Dampfdrucken entsprechend verschiedene Desorptionsgeschwindigkeiten besitzen. Indessen ist dieser Unterschied so gering, dass der hierdurch verursachte Fehler innerhalb der Fehlergrenze unserer Messanordnung liegt. Bei Messungen an Wasserstoffproben, die bei beginnender Desorption genommen wurden, und bei solchen, die entnommen wurden, nachdem der grösste Teil des Wasserstoffes abgepumpt war, konnte eine Differenz nicht festgestellt werden. Dabei war die Zeit zwischen den beiden Probenahmen nicht so gross, dass durch Umwandlung das Gleichgewicht von neuem hätte eingestellt sein können. Bei fast allen Messungen wurde in zwei kurz hintereinander entnommenen Proben die Parawasserstoffkonzentration bestimmt. Beide ergaben innerhalb der Fehlergrenze dieselben Resultate.

Versuchsanordnung.

Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung für statische Messungen. Der einer Bombe mit Präzisionsventil und angeschlossenem Überlaufsrohr entströmende Elektrolytwasserstoff wird zunächst in einem Platinasbestofen von Sauerstoff befreit. Er passiert dann noch ein Chlorcalciumrohr und eine mit Glassplittern gefüllte Ausfriertasche. Von hier führt ein Teil der Leitung zum Reaktionsgefäss *R*; ein anderer zum Umwandlungsgefäss *U*. *U* ist mit einer grösseren Menge Kohle gefüllt und befindet sich in flüssiger Luft. Aus ihm kann 44 %iger Parawasserstoff entnommen werden. P_1 und P_2 sind Pipetten zur Aufnahme der zu untersuchenden Wasserstoffproben. Zur Feststellung der Parawasserstoffkonzentration wurde die Wärmeleitfähigkeit in *L* bei einem Drucke von 15 mm gemessen. Zur Einstellung dieses

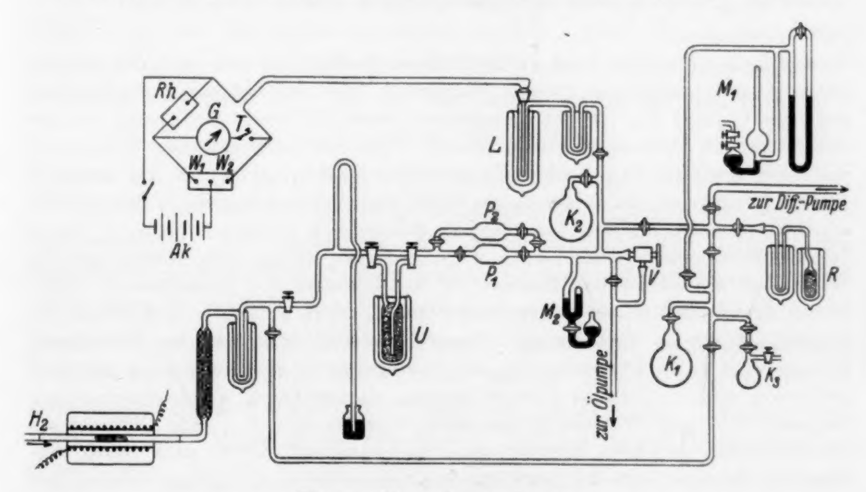


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Druckes dient Ventil V und Manometer M_2. Das Reaktionsgefäss R, das den Katalysator aufnimmt, besteht aus Quarz und ist durch einen Schliff mit der Apparatur verbunden. Zwischen Schliff und Gefäss ist ein Ausfrierbogen angeordnet, der Quecksilber- und Fettdämpfe zurückhalten soll. Die Anwendung von Quarz gestattet ein Erhitzen bis zu 1000° und damit eine weitgehende Entgasung mit der angeschlossenen Diffusionspumpe. Die Entgasung kann mit dem MacLeod-Manometer M_1 kontrolliert werden. Der Kolben K_1 hat zwei Aufgaben zu erfüllen. Da er geeicht ist, ermöglicht er die Vornahme von Adsorptionsmessungen. Sein Hauptzweck aber ist bei den eigentlichen Messungen den zur schnellen Sättigung nötigen Wasserstoff zur Verfügung zu stellen. Der kleine mit einer Gasschleuse versehene Kolben K_3 kann mit irgendeinem Gas gefüllt werden, dessen Einwirkung auf die Kohleoberfläche oder auf die Umwandlungsreaktion untersucht werden soll.

Im einzelnen gestaltet sich eine statische Messung folgendermassen: Nach wenigstens 5stündigem Ausheizen der Kohle bei 1000° wird das Kohlegefäss in

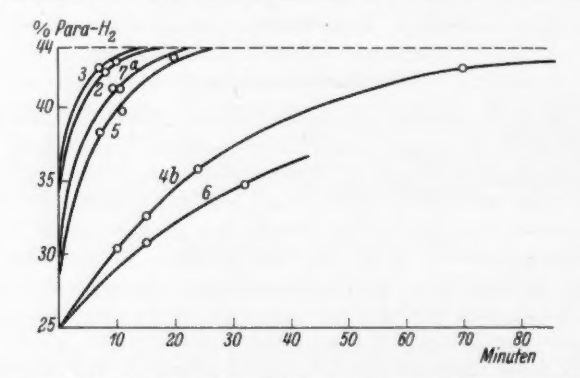


Fig. 2. Zeitverlauf der Umwandlung an verschiedenen Kohlen.

flüssige Luft gebracht und mit soviel Wasserstoff beschickt, dass ein guter Wärmeausgleich gewährleistet ist. Dieser Wasserstoff wird dann wieder abgepumpt bis auf etwa $^1/_{10}$ mm Hg. In der Zwischenzeit wurde K_1 durch die Leitung von der Bombe her mit Wasserstoff gefüllt. Durch Öffnen der entsprechenden Hähne wird die Kohle rasch aus dem Kolben K_2 und dann aus der Leitung mit Gas gesättigt. Nach 5 Minuten ist die Sättigung praktisch abgeschlossen und die Hähne können wieder geschlossen werden. Nun wird die Rohrleitung wieder evakuiert. 1 Minute vor der Probenahme selbst wird durch Öffnen des Hahnes zum Kohlegefäss der Wasserstoff des schädlichen Raumes des Kohlegefässes und nachspülender desorbierter Wasserstoff in die Rohrleitung gesaugt. Nach schnellem Evakuieren der Rohrleitung werden dann die zur Messung bestimmten Proben des desorbierten Wasserstoffes in die Proberohre P_1 und P_2 eingelassen. Bei Bestimmung der Konzentration wird vor und nach jeder Messung wenigstens ein Vergleichspunkt mit normalem 25%igen Wasserstoff gemessen (Vorratskolben K_2). Die Differenz (in Ohm) zwischen 25%igem und 44%igem Parawasserstoff wurde nach jedem Auffüllen der flüssigen Luft des Leitfähigkeitsgefässes oder nach sonstigen Änderungen neu bestimmt. Sie betrug meist etwa 1·15 Ohm.

In Fig. 2 ist eine Übersicht über den Zeitverlauf der Reaktion an verschiedenen Kohlen wiedergegeben, der nach der beschriebenen statischen Methode gemessen wurde (die Nummern der Kurve beziehen sich auf die Aufstellung der untersuchten Kohlen auf S. 226). An einigen Kohlen geht die Umwandlung so schnell vor sich, dass die statische Methode nur ungenaue Werte liefert. Zuverlässigere Werte wurden durch eine Strömungsmethode erhalten, die aber hier nicht beschrieben werden soll. Im allgemeinen wurden Kohlen mit einer geringen Reaktionsgeschwindigkeit wegen der damit verbundenen grösseren Messgenauigkeit bei Untersuchungen bevorzugt.

Ergebnisse.

Vorbemerkungen.

Die Möglichkeit mit der beschriebenen Methode statische Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeit durchzuführen, beweist, dass die Tatsache der Adsorption an sich noch keine hinreichende Bedingung für die Para-Orthowasserstoff-Umwandlung ist. Die Wasserstoffmoleküle werden an der Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft adsorbiert, ohne sich dabei ineinander umzuwandeln. Das zeigt, dass die Adsorption an Kohle bei tiefen Temperaturen jedenfalls molekular und nicht atomar erfolgt. Denn im letzteren Falle wäre der adsorbierte Wasserstoff stets Gleichgewichtswasserstoff und Geschwindigkeitsmessungen wären unmöglich.

Als Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit wird die „Halbwertszeit" der Gleichgewichtseinstellung angegeben werden, wie das bereits in früheren Arbeiten auf dem gleichen Gebiet geschehen ist. Hat der Ausgangswasserstoff einen Parawasserstoffgehalt $p = 25\%$ (gewöhnlicher H_2), der Gleichgewichtswasserstoff $p = 44\%$ (Temperatur des flüssigen O_2), so ist die Halbwertszeit verstrichen, wenn die Konzentration 34·5% erreicht ist. Da der Zeitverlauf durch die Gleichung

$$p_t - p_0 = (p - p_0) \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$$

gegeben ist, wo p_t, p_0, p die Parawasserstoffkonzentrationen zur Zeit t, zu Beginn und im Gleichgewicht bedeuten, so existiert wirklich eine Halbwertszeit. Die Grösse k, die „Geschwindigkeitskonstante der Gleichgewichtseinstellung", lässt sich als Summe der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen Para-Ortho- und Ortho-Para- auffassen, deren jede einen Zeitverlauf hat, der erster Ordnung ist. Von der Menge des angewandten Katalysators ist diese Halbwertszeit natürlich unabhängig. Ebenso aber auch von der Grösse seiner Oberfläche, wofern deren Beschaffenheit konstant ist. Da die Verschiedenheit im Adsorptionsvermögen bei verschiedenen Kohlen im wesentlichen auf der Verschiedenheit der zu-

gänglichen Oberflächen beruht, ist also auch kein Zusammenhang zwischen besonderem Adsorptionsvermögen und besonderer katalytischer Wirksamkeit zu erwarten.

Tabelle 1.

	Halbwertszeit in Minuten
1. Holzkohle (Bonhoeffer und Harteck) . . .	$2^1/_2$[1]
2. Knochenkohle (käufliches Präparat)	$2^1/_2$
3. Kokosnusskohle (Präparat Magnus)	12
4. Zuckerkohle (Präparat Frumkin)	23

In Fig. 3 sind die bei flüssiger Luft aufgenommenen Adsorptionsisothermen von Wasserstoff an vier verschiedenen Kohlen eingezeichnet und in Tabelle 1 sind die jeweiligen Halbwertszeiten eingetragen. Man erkennt, dass die Zuckerkohle, Kokosnusskohle und Holzkohle etwa gleicher Adsorptionsfähigkeit mit Geschwindigkeiten katalysieren, die sich wie 1 : 2 : 10 verhalten. Die Knochenkohle, die nur ungefähr pro Gramm $^1/_{10}$ der Wasserstoffmenge adsorbiert, zeigt die gleiche hohe katalytische Aktivität wie die Holzkohle. Ein Zusammenhang zwischen Katalyse und pro Gewichtseinheit Kohle adsorbierter Wasserstoffmenge besteht also nicht.

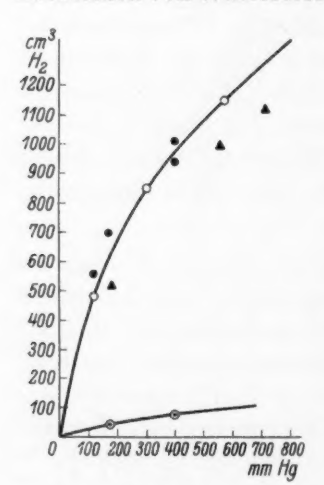


Fig. 3.
▲▲▲ Holzkohle (Bonhoeffer und Harteck).
⊙⊙⊙ Knochenkohle.
○○○ Kokosnusskohle (Präparat Magnus).
●●● Zuckerkohle (Präparat Frumkin).

Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Oberfläche.

a) Rolle von Verunreinigungen.

Da die hier verwandten Kohlen aus sehr verschiedenen Ausgangsstoffen stammen, so erhebt sich wohl zunächst die Frage, ob für die beobachtete verschiedene katalytische Aktivität (siehe Fig. 2) nicht Verunreinigungen ausschlaggebend sind. Hierzu beachte man Messungen, die an derselben Kohlesorte einmal im ungereinigten und das andere Mal im gereinigten Zustand vorgenommen wurden (Fig. 4).

[1]) Nach der Strömungsmethode gemessen.

Der Aschegehalt vor der Reinigung mit Flussäure und Salzsäure betrug 1·5 %, nach der Reinigung nur noch weniger als 0·02 %. Der Unterschied der katalytischen Wirksamkeit der Kohlen ist hiermit

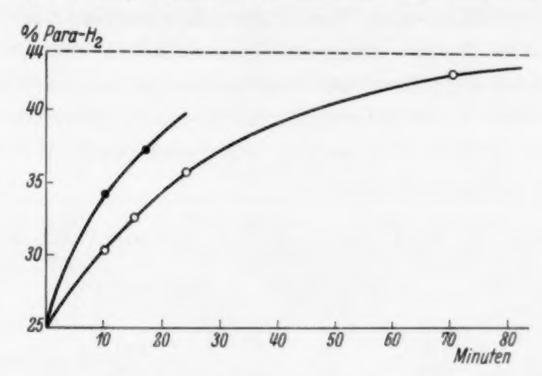


Fig. 4. Zeitverlauf der Umwandlung.
●●● Kokosnusskohle, Aschegehalt 1·5 %.
○○○ Kokosnusskohle (Präparat MAGNUS), Aschegehalt 0·02 %.

verglichen klein. Dies spricht dafür, dass die Verunreinigungen nicht entscheidend sind. Dasselbe zeigt sich in weiteren Versuchen. So katalysieren auch die reinsten Präparate (z. B. Zuckerkohle, Präparat FRUMKIN) annähernd ebensogut wie die Kohlen in Fig. 4. Eine selbst hergestellte Zuckerkohle von der gleichen äussersten Reinheit katalysiert in unaktiviertem Zustand besser als viele ungereinigte Kohlen. Auch wurde der gereinigten Kokosnusskohle Schwermetall in Form von Platin zugesetzt (0·2 % *Pt*)[1]), das sich in vielen Fällen als guter Katalysator erweist. Aus Fig. 5 ist die Wirkungslosigkeit des Zusatzes zu ersehen. Die grossen Unterschiede im Verhalten der Kohlen müssen also auf andere Ursachen zurückgeführt werden.

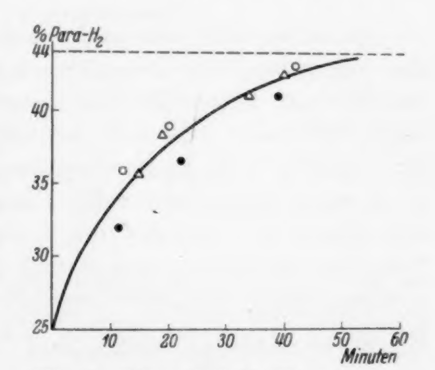


Fig. 5. Zeitverlauf der Umwandlung.
△△△ Kokosnusskohle (Präparat MAGNUS).
○○○ Kokosnusskohle (platiniert 0·2 % *Pt*).

---

[1]) $PtCl_4$ wurde an der Kohle adsorbiert und durch Erhitzen in einer H_2-Atmosphäre zu *Pt* reduziert (siehe auch B. BRUNS und A. FRUMKIN, loc. cit.).

b) Einfluss von Gasbeladung.

Kohle, die an der Luft längere Zeit gelegen hat, eignet sich nicht ohne weiteres zur Untersuchung. Reproduzierbare Werte erhält man erst nach Vertreiben eines Teiles der adsorbierten Gase durch Ausheizen. Hierfür genügt mehrstündiges Erhitzen auf 400° im Hochvakuum. Dabei wird aber, wie man weiss, der adsorbierte Sauerstoff zum grossen Teil noch nicht entfernt. Das zeigt sich hier darin, dass Ausheizen bei höherer Temperatur die katalytische Wirksamkeit bei flüssiger Luft erhöht (Tabelle 2).

Tabelle 2. Kokosnusskohle (Präparat Magnus).

Vorbehandlung der Kohle	Reaktionszeit in Minuten	Parawasserstoffkonzentration in %	Halbwertszeit in Minuten
Bei 400° ausgeheizt	10	30·3	22
	24	35·8	20
	15	32·6	21
Bei 1000° ausgeheizt	20	37·5	12 1/2
	11	33·6	13
	31	40·7	12

Selbst bei 1000° wird nach 16stündigem Erhitzen immer noch etwas Gas abgegeben, aber bereits nach etwa 5 Stunden hat eine weitere Ausheizdauer keinen Einfluss mehr auf eine Steigerung der katalytischen Aktivität. Die nach mehrstündigem Ausheizen bei 1000° im Hochvakuum noch nicht abgegebenen Gase spielen für die Aktivität anscheinend keine Rolle mehr. Einen Hinweis dafür, dass durch diese Behandlung der Sauerstoff der Kohlenoberfläche wirklich entfernt ist, kann man darin sehen, dass es auch durch längeres Erhitzen in Wasserstoffatmosphäre bei 1000° unmöglich ist, die Kohle in katalytischer Beziehung weiter zu verändern (Tabelle 3).

Tabelle 3. Kokosnusskohle (Präparat Magnus).

Vorbehandlung der Kohle	Reaktionszeit in Minuten	Parawasserstoffkonzentration in %	Halbwertszeit in Minuten
Nach Vergiftung mit O_2 bei 1000° ausgeheizt	32	41	12
	19	37·8	11 1/2
	40	42·7	10 1/2
Nach 4stündigem Behandeln mit H_2 bei 800—900° und anschliessendem Ausheizen bei 1000°	17	37·5	11
	25	40·4	10 1/2

Deshalb wurde als Ausgangspunkt für die folgenden Gasbeladungsversuche stets solche bei 1000° im Vakuum ausgeheizte Kohle verwandt. Sie gab immer wieder trotz mannigfachster Behandlung, während der sich die katalytische Aktivität erheblich änderte, für dieselbe Materialprobe reproduzierbare Werte. Auch von einer Verschlechterung durch Graphitierung war nach mehrmaligem tagelangem Erhitzen im Hochvakuum bei 1000° nichts zu bemerken (Tabelle 4a und b).

Tabelle 4.

Vorbehandlung der Kohle	Reaktionszeit in Minuten	Parawasserstoffkonzentration in %	Halbwertszeit in Minuten
a) Kokosnusskohle (Präparat A. MAGNUS)			
Zum erstenmal bei 1000° ausgeheizt	19	37·8	11½
	40	42·7	10½
	16	35·7	13
Nach 36stündigem Erhitzen im Vakuum bei 1000°	17	37·5	11
	25	40·4	10½
b) Zuckerkohle (Präparat FRUMKIN)			
Zum erstenmal bei 1000° ausgeheizt	15	31·9	23
	36	38	21½
	44	39·7	20
Nach vielmaligem Vergiften, Abbrennen und Ausheizen bei 1000°	20	33·5	23
	20	33·3	24

Der Einfluss von Gasadsorptionsschichten zeigt sich direkter als bei den Ausheizversuchen bei Experimenten, in denen man willkürlich durch vorherige Gasbeladung die katalytische Aktivität der Kohle verändert. Am eingehendsten wurde hier das Verhalten von gereinigter Kokosnusskohle (Präparat MAGNUS) und von reinster Zuckerkohle (Präparat FRUMKIN) studiert. Beide verhielten sich qualitativ ähnlich, doch war die Kokosnusskohle in qualitativer Beziehung variierbarer, ohne an Reproduzierbarkeit hinter der Zuckerkohle zurückzustehen. Besonders bei der Behandlung der Kohle mit Sauerstoff zeigte es sich, dass die näheren Bedingungen wie z. B. die Temperatur bei der Einwirkung für den katalytischen Effekt entscheidend sind. Bringt man bei Zimmertemperatur die bei 1000° ausgeheizte Kohle mit Sauerstoff in Kontakt, so wird ihre katalytische Aktivität herabgesetzt (Tabelle 5).

Tabelle 5.

Vorbehandlung der Kohle	Halbwertszeit in Minuten	Vorbehandlung der Kohle	Halbwertszeit in Minuten
a) Kokosnusskohle (Präparat MAGNUS)		b) Zuckerkohle (Präparat FRUMKIN)	
Bei 1000° ausgeheizt .	13 14 13	Bei 1000° ausgeheizt .	23 24 23
Mit O_2 vergiftet	35 43	Mit O_2 vergiftet	38 33 35

Andererseits gelingt es bei noch so grossen Mengen O_2 auch nicht annähernd die Kohle vollständig zu vergiften. Während an Kokosnusskohle die Wirkung des Sauerstoffes gut reproduzierbar und von Dauer war, verschwand die Hemmung bei Zuckerkohle schnell wieder.

Diese Versuche zeigen, dass der katalysierende Teil der Kohleoberfläche nicht homogen ist. Ein Teil lässt sich durch Sauerstoff vergiften, ein anderer bleibt davon unbeeinflusst. Der zu vergiftende Teil reagiert aller Wahrscheinlichkeit nach chemisch mit O_2. Auf welchem Wege er allerdings bei der Zuckerkohle sich im Laufe der Zeit wieder erholt, bleibt unklar (Weiterwandern des Sauerstoffes?). Lässt man den Sauerstoff bei höherer als Zimmertemperatur auf die Kohle einwirken, so tritt der gleiche Effekt in verstärktem Masse auf (über das Verhalten bei sehr hohen Temperaturen siehe unter Aktivierung).

Völlig verschieden hiervon ist, wie bereits in der vorangehenden Arbeit mitgeteilt wurde, die Einwirkung von O_2 auf Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft. Hier ist es wahrscheinlich, dass die Adsorption nur in molekularer Form vor sich geht. Es bleibt nicht nur ein Vergiftungseffekt aus, sondern je nach der Menge des adsorbierten Sauerstoffes ist eine mehr oder weniger starke Beschleunigung der Umwandlungsreaktion festzustellen[1]). Wir haben hier eine magnetische Beschleunigung anzunehmen, die durch den molekular-adsorbierten Sauerstoff zustande kommt.

Auch eine Behandlung mit H_2 bei mittleren und höheren Temperaturen bewirkt eine Herabsetzung der katalytischen Wirksamkeit. Die Kokosnusskohle ist hier ebenfalls empfindlicher als die untersuchte Zuckerkohle. Bringt man eine gut ausgeheizte (bei 1000°) Kokosnuss-

[1]) Loc. cit.

kohle bei Zimmertemperatur mit H_2 in Berührung, so tritt schon eine merkliche Herabsetzung ihrer katalytischen Aktivität (immer für die Reaktion bei flüssiger Luft!) ein (siehe Fig. 6). Auch hier ist der vergiftende Einfluss bei höherer Einwirkungstemperatur stärker. (Von 250° ab nimmt die Adsorption von H_2 an Kohle wieder zu, aktivierte Adsorption?[1])) Bei der Zuckerkohle konnte nach Behandlung mit H_2 bei Zimmertemperatur nur ein schwacher Einfluss auf die Umwandlung nachgewiesen werden. Man wird daraus schliessen, dass auch H_2 mit Teilen der katalytisch wirksamen Oberfläche abreagieren kann, indem es sie vergiftet.

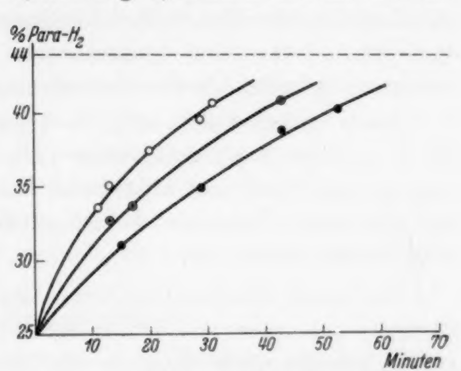


Fig. 6. Zeitverlauf der Umwandlung. Kokosnusskohle (Präparat Magnus).
○○○ bei 1000° ausgeheizt.
⊙⊙⊙ bei +20° vergiftet.
●●● bei 500° vergiftet.

Noch stärker hemmend auf die Umwandlung wirkt eine Behandlung der Kohle mit Stickoxyd, von dem man also annehmen muss, dass es die Kohle chemisch stärker angreift, als die oben erwähnten Gase.

Tabelle 6. Zuckerkohle (Präparat Frumkin).

Vorbehandlung der Kohle	Reaktionszeit in Minuten	Parawasserstoffkonzentration in %	Halbwertszeit in Minuten
Bei 1000° ausgeheizt . .	30	37·2	22
	33	36·6	24
Mit *NO* vergiftet	31	30·4	57
	59	35	60

Ebensowenig wie mit anderen Gasen gelingt es die Kohle mit *NO* vollkommen zu vergiften.

Wegen des paramagnetischen Charakters von *NO* könnte man geneigt sein einen ähnlichen Effekt wie bei O_2 zu erwarten, wenn man *NO* bei der Temperatur der flüssigen Luft molekular adsorbieren lässt.

[1]) Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn Frumkin wurde von Burstein und Lewin ein solcher Anstieg unabhängig von uns beobachtet.

Doch zeigt eine genaue Überlegung sofort, dass ein solcher Effekt nicht auftreten kann, da *NO* bei tiefen Temperaturen seinen Paramagnetismus verliert. Es besteht nämlich aus zwei im Gleichgewicht miteinander befindlichen Modifikationen, von denen die eine unmagnetisch ist und bei tiefen Temperaturen vorherrscht. Dementsprechend wurde auch keine Umwandlungsbeschleunigung beobachtet.

Auch andere Gase, so z. B. Argon, Stickstoff und Kohlenoxyd, die in keinem Temperaturgebiet para-magnetische Eigenschaften besitzen, üben nach der Adsorption bei der Temperatur der flüssigen Luft (in kleinen Mengen) keinen Einfluss auf die katalytische Wirksamkeit der Kohle aus.

Um einen weiteren Einblick in die Inhomogenität der Kohleoberfläche zu bekommen, die sich in der Art und Weise ihrer Vergiftbarkeit verrät, wurden noch Versuche mit Benzoladsorption angestellt. Hier kamen im Gegensatz zu den bisher besprochenen Versuchen so grosse Mengen zur Adsorption, dass ein wesentlicher Bruchteil der gesamten Kohleoberfläche zugedeckt war. Dadurch war es möglich zu entscheiden, ob der Hauptteil der Kohleoberfläche sich an der Katalyse beteiligt, oder ob nur wenige aktive Stellen dafür verantwortlich sind. Da man nämlich nicht annehmen wird, dass gerade die katalytisch aktiveren Teile zuletzt von Benzol bedeckt werden, so wird man bei gleichmässiger Beteiligung der ganzen Kohleoberfläche an der Katalyse Unabhängigkeit der Halbwertszeit von der Bedeckung erwarten, bei Wirksamkeit nur weniger aktiver Stellen aber ein schnelles Ansteigen der Halbwertszeit. Tabelle 7 gibt die Resultate wieder.

Tabelle 7. Zuckerkohle (Präparat FRUMKIN).

Besetzung der Oberfläche in %	Reaktionszeit in Minuten	Parawasserstoff-konzentration in %	Halbwertszeit in Minuten
0	15	31·9	23
	20	33·5	23
	20	33·3	24
20	32	35·2	29
	46	39	23
	17	31·5	28
60	34	34·6	34
	33	34	36
	14	32	22
90	64	34	70

Die Kolumne 1 „Besetzung der Oberfläche" gibt nur approximative Werte an. Sie ist gleich dem Bruchteil gesetzt, auf welchen die Wasserstoffadsorption durch die Benzolbedeckung erniedrigt wird, verglichen mit der Wasserstoffadsorption an der freien Oberfläche. Die Halbwertszeit einer mit Benzol belegten Kohle ist die einer (etwa mit O_2) vergifteten Kohle und nimmt bis zu 60 % Bedeckung kaum zu. Daraus kann man schliessen, dass nicht nur aktive Zentren — diese werden schon durch die ersten Benzolmengen ausgeschaltet — sondern der Hauptteil der gesamten Kohleoberfläche katalytisch wirksam ist. Die Messung bei 90 % Bedeckung ist sehr ungenau (Vergrösserung des im Gasraum befindlichen H_2-Anteils, Störung der Messung durch Benzoldämpfe).

c) Einfluss der „Aktivierung".

Die bisher besprochenen Kohlen waren sogenannte „gasaktivierte" Kohlen; dies sind Produkte, die nach Verkohlung der Ausgangsstoffe, aus denen sie hergestellt sind, einer oxydierenden Behandlung mit Gasen (Luft, Sauerstoff, CO_2) bei hohen Temperaturen unterworfen worden sind. Durch diese „Aktivierung" vergrössert sich ihr Adsorptionsvermögen (wahrscheinlich im wesentlichen die zugängliche Oberfläche).

Der Einfluss der erstmaligen Aktivierung wurde an einer selbsthergestellten sehr reinen Zuckerkohle untersucht, die aus einer Raffinade von besonderer Reinheit nach zweimaligem Umfällen mit Alkohol durch Verkohlung bei 500° bis 600° erhalten wurde. Ihr Aschegehalt betrug weniger als 0·02 %. Ein Teil dieser Kohle wurde in einem drehbar angeordneten Quarzrohr 2 Stunden lang im CO_2-Strom bei 950° bis 1000° aktiviert (35 % Abbrand). Zunächst wurde Adsorption und Katalyse an der unaktivierten Kohle nach Ausheizen bei 300° und dann nach Ausheizen bei 1000° gemessen (Tabelle 8).

Aus der Tabelle sieht man zunächst, dass die katalytische Aktivität der „unaktivierten" und noch nicht hoch ausgeheizten gross ist (z. B. verglichen mit der oben besprochenen „aktivierten" Zuckerkohle von Frumkin), und dass diese Aktivität durch Ausheizen auf 1000° sehr zurückgeht. Parallel damit geht beim Ausheizen auch das Adsorptionsvermögen zurück (von 75 % der von der Frumkin-Kohle adsorbierten Menge auf 35 %). Weiterhin sieht man, dass die Kohle durch das „Aktivieren" bei 1000° in ihrer katalytischen Wirksamkeit beeinträchtigt wird. Sie wird aber dadurch stabilisiert und verträgt danach das Ausheizen im Vakuum auf 1000°. Sie verhält sich nunmehr wie

Tabelle 8. Zuckerkohle (eigenes Präparat).

Vorbehandlung der Kohle	Reaktionszeit in Minuten	Parawasserstoff-konzentration in %	Halbwertszeit in Minuten
Unaktiviert bei 200° ausgeheizt	17	41·7	6
	10	38·8	5
	9	38·3	5
Im Vakuum auf 1000° erhitzt	23	35·1	21
	32	37·1	22
	33	37·1	23
Ein Teil wurde vor dem Erhitzen auf 1000° erst 2 Stunden lang im CO_2-Strom bei 1000° aktiviert	29	38·3	17
	22	36·4	17
	28	37·8	17

die oben besprochenen Kohlen, insbesondere wie die Zuckerkohle von FRUMKIN, von der sie sich nur quantitativ durch etwas höhere katalytische Aktivität und etwas geringeres Adsorptionsvermögen unterscheidet.

Auch bei den bereits gasaktivierten Kohlen wurde der Einfluss weiteren „aktivierenden" Abbrennens studiert. Dies geschah durch Behandeln mit O_2 bei hohen Temperaturen. Das Präparat von FRUMKIN zeigt nach dem Abbrennen keine merkliche Veränderung der Aktivität. Die Beschaffenheit der Kohleoberfläche blieb also unverändert. Die Kokosnusskohle (Präparat MAGNUS), die nicht bei so hoher Temperatur aktiviert worden war (technische Gasaktivierung!) zeigte ein differenzierteres Verhalten. Beim Behandeln mit O_2 bei 600° hielt sie nach dem Abpumpen bei dieser Temperatur noch O_2 zurück, durch das sie etwas vergiftet war. Diese Vergiftung verschwand erst durch das übliche Ausheizen bei 1000°. Bei Behandeln mit O_2 bei 1000° zeigte sie natürlich diesen Vergiftungseffekt nach Abpumpen bei dieser Temperatur nicht mehr. An dessen Stelle trat sogar eine Steigerung der katalytischen Aktivität, die offenbar auf Erzeugung neuer aktiver Stellen zurückzuführen ist (schon nach einem Abbrand von nur wenigen Prozent) (Tabelle 9).

Kommt jedoch diese so aktivierte Kohle in einem Temperaturgebiet von −70° aufwärts mit Sauerstoff oder Wasserstoff in Berührung, so tritt wieder die beschriebene Vergiftung ein und nach dem Ausheizen auf 1000° erhält man den normalen Wert der Reaktionsgeschwindigkeit der unvergifteten Kohle.

Tabelle 9. Kokosnusskohle (Präparat MAGNUS).

Vorbehandlung der Kohle	Reaktionszeit in Minuten	Parawasserstoff-konzentration in %	Halbwertszeit in Minuten
Nach Abbrennen bei 600° und anschliessendem Ausheizen bei 1000°	14	34·2	14
	32	41·7	11
Nach Abbrennen bei 1000° und anschliessendem Ausheizen bei 1000°	26	42·4	7½
	11	39	6

Tabelle 10. Kokosnusskohle (Präparat MAGNUS).

Vorbehandlung der Kohle	Reaktionszeit in Minuten	Parawasserstoff-konzentration in %	Halbwertszeit in Minuten
Aktivierte Kohle von Tabelle 9 nach Berührung mit H_2 bei Zimmertemperatur	20	33·8	22
	16	32·2	23
	48	39·2	24
Nach anschliessendem Ausheizen bei 1000°	17	37·5	11
	25	40·4	10½

Reaktionskinetik der Umwandlung.

Nachdem so die Bedingungen festgelegt waren, unter welchen eine bestimmte Kohleoberfläche reproduzierbare Ergebnisse lieferte, war es möglich, die eigentliche Reaktionskinetik, d. h. die Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit von Druck und Temperatur zu ermitteln. Da zunächst kein Quarzgefäss zur Verfügung stand, konnten die ersten Messungen nur an Kohle durchgeführt werden, die bei 450° ausgeheizt war (Heizdauer 6 Stunden). Diese Kohle ist, wie aus dem obigen hervorgeht, stets wasserstoffvergiftet, da die Entfernung des Wasserstoffes aus der Adsorptionsschicht nach jeder Versuchsreihe durch Erwärmen geschieht. Der Vergiftungseffekt ist aber konstant. Spätere Messungen, die sowohl nach Ausheizen bei 450° als auch nach Ausheizen bei 1000° durchgeführt wurden, ergaben die Unabhängigkeit des kinetischen Verhaltens der Kohlen von der Ausheiztemperatur in diesem Bereich.

Zunächst wurde die Druckabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht. Fig. 7 gibt die an einer bei 450° ausgeheizten Kokosnusskohle und Tabelle 11 die an einer bei 1000° ausgeheizten Zuckerkohle erhaltenen Ergebnisse wieder.

Tabelle 11. Zuckerkohle (Präparat FRUMKIN).

Druck in mm *Hg*	Halbwertszeit in Minuten
0·03	3·5
0·25	8·2
0·54	14·5
7	19
60	10
102	19·5
170	21
760	20

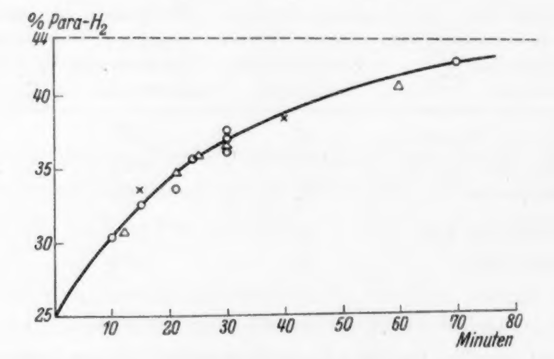


Fig. 7. Zeitverlauf der Umwandlung. Kokosnusskohle (Präparat MAGNUS). ○○○ bei 760 mm *Hg*. △△△ bei 300 mm *Hg*. ××× bei 100 mm *Hg*.

Die Messungen bei ganz niedrigen Drucken wurden nach einer von A. FARKAS ausgearbeiteten und beschriebenen Methode durchgeführt. Sie unterscheidet sich dadurch von der sonst angewandten Methode, dass die Wasserstoffproben von der Kohle mittels Diffusionspumpe in das Wärmeleitfähigkeitsgefäss gepumpt werden, welches für Parawasserstoff-Konzentrationsmessungen bei einigen Hundertstel Millimeter *Hg* eingerichtet ist.

Ausserdem wurde die Druckabhängigkeit bei $-210°$ (von 760 bis 140 mm *Hg*) gemessen (Tabelle 12).

Tabelle 12. Kokosnusskohle (Präparat MAGNUS bei 400° ausgeheizt).

Druck in mm *Hg*	Halbwertszeit in Minuten
760	22
330	23
140	22

Alle Messungen, die bei Drucken von 7 mm *Hg* aufwärts vorgenommen wurden, ergeben bei Kohlen für ein Intervall von mindestens 2 Zehnerpotenzen eine Unabhängigkeit der Halbwertszeit vom Druck. Unterhalb 7 mm *Hg* findet ein langsames Ansteigen bis auf etwa das Sechsfache der im höheren Druckgebiet herrschenden Geschwindigkeit statt.

Bei der Diskussion der Druckabhängigkeit ist zunächst zu beachten, dass in dem fraglichen Temperatur- und Druckgebiet die Kohle noch weit von einer Sättigung mit H_2 entfernt ist und, wie auch aus dem Verlauf der Adsorptionsisothermen (Fig. 3) hervorgeht, beinahe noch Proportionalität zwischen adsorbierter Menge und angewandtem Druck besteht. Im Bereich zwischen 7 und 760 mm *Hg* ist also die Halbwertszeit der Umwandlungsgeschwindigkeit auch von der Konzentration in der Adsorptionsschicht unabhängig, die ähnlich wie der Druck variiert wird. Es ist daraus zu entnehmen, dass der Umwandlungsmechanismus einem monomolekularen Prozess entspricht, bei welchem die H_2-Moleküle ohne miteinander in Wechselwirkung zu treten sich umlagern. Da aus den Vergiftungsversuchen hervorgeht, dass die katalytisch wirksame Oberfläche nicht homogen ist, hätte man eventuell auch eine kompliziertere Druckabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit erwarten können, wenn nämlich die katalytisch verschieden wirksamen Bezirke verschieden stark H_2 adsorbieren würden. Die Versuche zeigen also, dass es Stellen gibt, die sich hinsichtlich der Katalyse wohl etwas unterscheiden (um wenige Vielfache der Reaktionsgeschwindigkeit), nicht aber merklich in der Adsorptionsaktivität. Das Ansteigen der Halbwertszeit bei Drucken unterhalb 7 mm *Hg* ist aber zweifellos auf die Inhomogenität der Oberfläche zurückzuführen. Bei sehr niedrigen Drucken wiegt die Adsorption an adsorptionsaktiven Stellen vor, die auch katalytisch sich aktiver verhalten. Man muss annehmen, dass die Zahl solcher Stellen aber so gering ist, dass sie bei den grossen H_2-Mengen, die bei hohen Drucken an der übrigen Oberfläche adsorbiert werden, nicht ins Gewicht fallen.

Durch die obenerwähnte Arbeit von L. Farkas und H. Sachsse, sowie die hier mitgeteilten Beobachtungen über die Beschleunigung der heterogenen Katalyse durch O_2 wird die Vermutung sehr nahegelegt, dass die Katalyse an der Kohleoberfläche gleichfalls magnetischer Natur ist. Es ist wahrscheinlich, dass die Kohleoberfläche einen gewissen Restmagnetismus der freien Kohlenstoffatome behält.

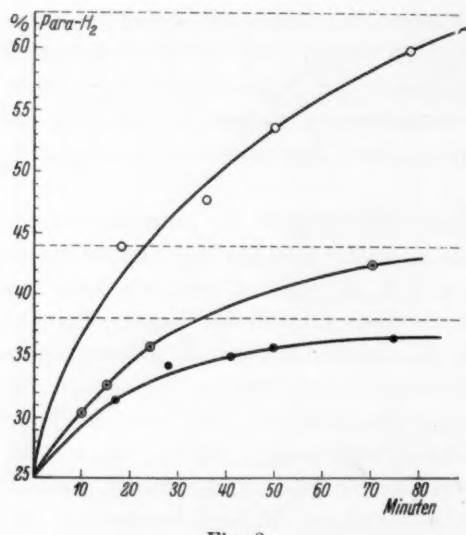


Fig. 8.
Zeitverlauf der Umwandlung (760 mm *Hg*).
Kokosnusskohle (Präparat MAGNUS).
●●● bei −167°. ⊙⊙⊙ bei −183°.
○○○ bei −210°.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion wurde in einem Temperaturgebiet von −167° bis −210° gemessen (Fig. 8)[1]. (Die Temperaturen von flüssiger Luft bis −167° wurden so erzeugt, dass man das Reaktionsgefäss in einen Kupferblock mit gut passender Bohrung brachte, der sich in einem DEWAR-Gefäss befand und durch Auftropfen von flüssiger Luft auf der gewünschten Temperatur gehalten wurde.) Durch ein in einer anderen Bohrung befindliches Thermoelement konnte die Temperatur gemessen und in ihrer Konstanz überwacht werden. Die Temperatur −210° wurde durch ein Bad von abgepumptem flüssigem Stickstoff erhalten.

In Fig. 9 sind die Ergebnisse dargestellt, aus denen hervorgeht, dass die Halbwertszeit im Gebiet tiefer Temperaturen auch von der Temperatur praktisch unabhängig ist. Die Konstanz der Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung bedeutet, wie oben bereits erwähnt, Konstanz der Summe der Gleichgewichtskonstanten $K_1 + K_2$ der Hin- (K_1 Ortho → Para) und Rück- (K_2 Para → Ortho) Reaktion. Da die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{K_2}{K_1} = \frac{H_{2(\mathrm{Ortho})}}{H_{2(\mathrm{Para})}}$$

selbst temperaturabhängig ist und zwar mit wachsender Temperatur steigt, so folgt, dass K_1 mit wachsender Temperatur fällt, während K_2

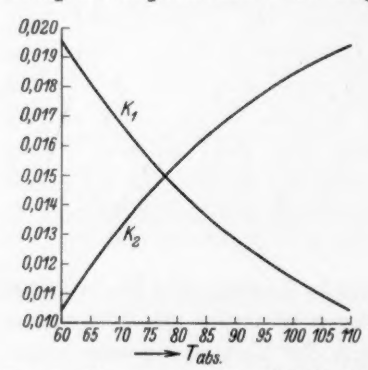


Fig. 9. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante K_1 u. K_2.

[1]) Die jeweiligen Gleichgewichte sind durch punktierte Linien angedeutet.

wächst. Dass die Umwandlung Para→Ortho (K_2) mit wachsender Temperatur schneller verläuft, ist natürlich, da sie im wesentlichen der endothermen Umwandlung des nullquantigen in den einquantigen Rotationszustand entspricht. Auffallend ist aber der negative Temperaturkoeffizient der exothermen Ortho-Para-Umwandlung. Diese Tatsache könnte mit dem zunehmenden Atomabstand bei höherer Temperatur (schwächere magnetische Feldwirkung) oder mit der kürzeren „Stossdauer“ zusammenhängen. Eine Aktivierungswärme im Sinne der üblichen Reaktionskinetik existiert für die Umwandlung jedenfalls nicht.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine statische Messmethode beschrieben, die es gestattet, die Ortho-Parawasserstoff-Umwandlung in der Adsorptionsphase an Kohleoberflächen bei tiefen Temperaturen zu verfolgen.

2. Es wurde eine Reihe von Kohlen verschiedener Herkunft untersucht. Die Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung an der normalen Oberfläche variierte dabei in den Grenzen zwischen 2 Min. und 25 Min.

3. Der Einfluss von Verunreinigungen, Gasbeladung und Aktivierung auf die katalytische Aktivität wurde ermittelt.

4. Gase, die mit den Oberflächenatomen reagieren, wirken hemmend. Molekularadsorbierte Gase haben im allgemeinen keinen Einfluss, ausgenommen Sauerstoff, der hier ebenso wie im Gasraum infolge seines Paramagnetismus katalytisch wirksam ist.

5. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit wurde festgestellt. Die Halbwertszeit ist im Bereich von 7 bis 760 mm *Hg* Wasserstoff konstant und sinkt bei niedrigerem Druck auf etwa den sechsten Teil (bei 0·03 mm *Hg*). Die Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung ist temperaturunabhängig.

6. Aus dem gesamten Versuchsmaterial ergibt sich folgendes Bild: Ein grosser Teil der Kohleoberfläche ist katalytisch wirksam, aber nicht alle Stellen zeigen die gleiche Aktivität. Ein kleiner Teil, der aus besonders aktiven Stellen besteht, ist vergiftbar. Ein Bruchteil von diesen wiederum zeichnet sich durch hohes Adsorptionsvermögen für Wasserstoff aus. Die Umwandlung erfolgt monomolekular und ist wahrscheinlich durch die magnetischen Felder der Kohleoberfläche bedingt. Die Para-Ortho-Umwandlung erfolgt mit schwach positivem, die Ortho-Para-Umwandlung mit negativem Temperaturkoeffizienten.

Herrn Prof. K. F. Bonhoeffer bin ich für die Anregung und die Förderung dieser Arbeit zu grösstem Dank verpflichtet.

Über die scheinbaren Molvolumina gelöster Elektrolyte. II.
Der Druckkoeffizient des scheinbaren Molvolumens.

Von

W. Geffcken.

(Eingegangen am 16. 9. 33.)

Es wird auf den Zusammenhang der scheinbaren molaren Kompressibilität mit dem scheinbaren Molvolumen hingewiesen.

1. Der Konzentrationsgang der scheinbaren molaren Kompressibilität.

In einer kürzlich veröffentlichten Mitteilung von Fr. T. Gucker jr.[1]) wurde an Hand älterer Messungen gezeigt, dass die scheinbare molare Kompressibilität eines gelösten Elektrolyten durch eine lineare Funktion der Wurzel aus der Volumenkonzentration dargestellt werden kann, und auf einen gewissen Parallelismus mit dem Verhalten der spezifischen Wärme und des scheinbaren Molvolumens hingewiesen. Diese Parallelität wird hier thermodynamisch begründet.

Die scheinbare molare Kompressibilität β_{gel} ist definiert als

$$\beta_{\text{gel}} = \beta V - \beta_0 V_0, \tag{1}$$

wo V bzw. V_0 das Volumen der Lösung bzw. des Wassers bedeutet, in welchem ein Mol Salz gelöst ist. β bzw. β_0 bedeuten die Kompressibilitäten von Lösung bzw. Lösungsmittel. Also

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Dieser Ausdruck (1) für β_{gel} lässt sich indes wesentlich vereinfachen, wenn man ihn durch das scheinbare Molvolumen Φ des gelösten Stoffes ausdrückt. Es ist nämlich, wie leicht ersichtlich, wegen

$$V - V_0 = \Phi \tag{2}$$

$$\beta_{\text{gel}} = -\frac{\partial \Phi}{\partial P}. \tag{3}$$

---

[1]) Fr. T. Gucker, J. Am. chem. Soc. 55, 2709. 1933. Anmerkung bei der Korrektur am 20. 11. 33: Erst vor kurzem habe ich dank der freundlichen Überlassung eines Sonderdrucks durch Herrn Gucker Einblick in seine Arbeit in den Chem. Rev. 13, 1, S. 111. 1933, erhalten, in welcher die in Abschnitt 1 gegebene Ableitung der Konzentrationsabhängigkeit der partiellen molaren Kompressibilität auf Grund der Debyeschen Theorie vorweggenommen ist. Der betreffende Abschnitt der vorliegenden Mitteilung wird trotzdem unverändert veröffentlicht, weil die Form der Ableitung, wie mir scheint, etwas übersichtlicher ist.

β_{gel} ist also der negative Druckkoeffizient des scheinbaren Molvolumens.

Nun gilt aber nach O. Masson u. a.[1]) für zahlreiche Elektrolyte

$$\Phi = \Phi_0 + K\sqrt{C_v} \tag{4}$$

(C_v = Volumenkonzentration), also

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial P} = -\frac{\partial \Phi_0}{\partial P} - \left(\frac{\partial K}{\partial P} + \frac{K}{2} C_v^{-1} \frac{\partial C_v}{\partial P}\right)\sqrt{C_v} \text{ und wegen } \frac{\partial C_v}{\partial P} = C_v \beta \tag{5}$$

$$\beta_{\text{gel}} = -\frac{\partial \Phi_0}{\partial P} - \left(\frac{\partial K}{\partial P} + \frac{K}{2}\beta\right)\sqrt{C_v} = -\frac{\partial \Phi_0}{\partial P} - \frac{\partial K}{\partial P}\sqrt{C_v}\ ^{2)}. \tag{5a}$$

Die von Gucker gefundene lineare Abhängigkeit des β_{gel} von $\sqrt{C_v}$ zeigt also, dass der Ausdruck $\frac{\partial K}{\partial P}$ von der Konzentration unabhängig ist, d. h. die Massonsche Beziehung gilt ausreichend genau für beliebigen äusseren Druck. Dies Ergebnis lässt sich für genügend kleine Konzentrationen leicht aus der Debyeschen Theorie der starken Elektrolyte ableiten. Es gilt nämlich in diesem Falle für K nach O. Redlich[3])

$$K = A \cdot h\left(\frac{3}{D}\frac{\partial D}{\partial P} - \beta\right), \tag{6}$$

wo
$$A = \frac{2}{3} \cdot 2{\cdot}303\, RT\left(\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{2}\right)^{\frac{3}{2}}; \qquad h = \frac{1}{2{\cdot}303}\left(\frac{\varepsilon^2}{DkT}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{2\pi N}{1000}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Da K ausser dem Wertigkeitsfaktor $\left(\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{2}\right)^{\frac{3}{2}}$ nur Konstanten des Lösungsmittels enthält, so ist also seine Ableitung nach P von der Konzentration unabhängig.

Schreibt man (6) in der Form

$$\ln K = \text{Konst} + \ln h + \ln\left(\frac{3}{D}\frac{\partial D}{\partial P} - \beta\right) \tag{6a}$$

und differenziert nach P, so erhält man

$$\frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial P} = -\frac{3}{2}\frac{\partial D}{D\partial P} + \frac{\frac{3}{D}\cdot\frac{\partial^2 D}{\partial P^2} - \frac{3}{D^2}\left(\frac{\partial D}{\partial P}\right)^2 - \frac{\partial \beta}{\partial P}}{\frac{3}{D}\frac{\partial D}{\partial P} - \beta}. \tag{7}$$

---

[1]) O. Masson, Phil. Mag. (7) 8, 218. 1929. W. Geffcken, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 1. 1931. O. Redlich, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 65. 1931. [2]) Der Ausdruck $\frac{K}{2}\beta$ besitzt die Grösse $5 \cdot 10^{-5}$, kann also gegenüber $\frac{\partial K}{\partial P}$ vernachlässigt werden (vgl. S. 242). — Man kann auch eine analoge Beziehung für die partielle molare Kompressibilität $\bar{\beta}$ einführen. Es ist nämlich $\bar{\beta} = \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial P}\right) = \frac{\partial^2 \mathrm{v}}{\partial P \partial n} = \frac{\partial \bar{\mathrm{v}}}{\partial P}$. Da auch das partielle molare Volumen $\bar{\mathrm{v}}$ eine lineare Funktion von $\sqrt{C_v}$ ist, so gilt das gleiche für $\bar{\beta}$. [3]) O. Redlich, loc. cit.

Unter Benutzung der Werte

$$\frac{1}{D}\frac{\partial D}{\partial P} = 46 \cdot 10^{-6} \text{ (Falckenberg)[1]},$$

$$\left.\begin{aligned}\beta_0 &= 49{\cdot}2 \cdot 10^{-6}\\ \frac{\partial \beta_0}{\partial P} &= -1{\cdot}1 \cdot 10^{-8}\end{aligned}\right\} \text{(Amagat)[2]},$$

$$K = 1{\cdot}8 \text{ (1-1-wertige Elektrolyte)}$$

erhält man

$$-\frac{\partial K}{\partial P} = -2 \cdot 10^4 \cdot \frac{3}{D}\frac{\partial^2 D}{\partial P^2}. \tag{7a}$$

Benutzt man den Guckerschen Wert für $-\frac{\partial K}{\partial P} = 1{\cdot}3_1 \cdot 10^{-3}$ [3]) so ergibt sich $\frac{1}{D}\frac{\partial^2 D}{\partial P^2} = -0{\cdot}22 \cdot 10^{-7}$ [4]).

Der Einfluss der Wertigkeit auf $\frac{\partial K}{\partial P}$ ist in gleicher Weise wie für K durch den Ausdruck $\left(\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{2}\right)^{\frac{3}{2}}$ gegeben. Indes zeigt sich auch im Falle der scheinbaren molaren Kompressibilität für höhere ($>$1 norm.) Konzentrationen eine Abweichung von der Theorie. Z. B. ergibt $CaCl_2$ und $Ca_2Fe(CN)_6$ die Werte 2·7 bzw. 12·5 $\cdot 10^{-3}$ cm^3/Atm. statt 6·8 bzw. 42, wie sich aus dem Werte 1·31[5]) bzw. 1·32[6]) für 1-1-wertige Elektrolyte ergeben würde. Es entspricht dies ganz dem Verhalten des scheinbaren Molvolumens. Auch dort findet bei Verbindungen mit komplizierter gebauten oder mehrwertigen Ionen oft erst bei sehr kleinen Konzentrationen ein Einbiegen in die theoretisch geforderte Grenzneigung statt[7]). Das Verhältnis der Neigungen bei grossen Konzentrationen (1 norm. bis etwa 5 norm.) beträgt z. B. für $CaCl_2$[8]) und KCl 2·7 statt des theoretischen 5·2, kommt also dem analogen Wert 2·06 für die scheinbaren molaren Kompressibilitäten nahe. Es muss also auch für letztere im Falle von $CaCl_2$ usw. ein Abbiegen bei kleineren Konzentrationen erwartet werden.

Die Gültigkeit der $\sqrt{C}$-Beziehung für die Kompressibilität ist natürlich nur bei Gültigkeit der Masson-Redlichschen Beziehung zu erwarten. Wo letztere nicht zutrifft, z. B. bei mehrbasischen Säuren

---

[1]) G. Falckenberg, Ann. Physik (4) **61**, 145. 1920. [2]) P. Amagat, Ann. Chim. Phys. (6) **29**, 68 u. 505. 1893. [3]) Es wird hierbei angenommen, dass bei KCl und $NaCl$ die Grenzneigung bereits annähernd auch bei höheren Konzentrationen erreicht ist (vgl. das Verhalten des scheinbaren Molvolumens für diese Salze. Z. physikal. Ch., im Druck). [4]) Zur Kontrolle dieser Grösse fehlt leider experimentelles Material. [5]) Für KCl. [6]) Für $NaCl$. [7]) Dieses Verhalten ergab sich aus gemeinsam mit D. Price und A. Kruis im hiesigen Institut ausgeführten, zum Teil noch unveröffentlichten Messungen. [8]) Für die freundliche Zurverfügungstellung dieses Wertes bin ich Herrn Dr. G. Pesce zu Dank verpflichtet.

(H_2SO_4, H_3PO_4), wird auch die GUCKERsche Beziehung nicht mehr erfüllt sein. Die beobachtete Ausnahmestellung von H_2SO_4 ist also sicher reell.

2. Die scheinbare molare Kompressibilität bei unendlicher Verdünnung.

Von besonderem Interesse ist das Ergebnis von GUCKER u. a., wonach die scheinbare molare Kompressibilität bei unendlicher Verdünnung durchweg negative Werte besitzt, deren Absolutwert im Durchschnitt zehnmal grösser ist als die molaren Kompressibilitäten der entsprechenden festen Salze. Wegen der Kleinheit einer eventuell als Korrekturgrösse zu berücksichtigenden Kompressibilität der nackten Ionen ergibt sich der Lösungsmitteleffekt, d. h. die Druckabhängigkeit der Elektrostriktion bei unendlicher Verdünnung — welche natürlich für den negativen Wert der scheinbaren Kompressibilität verantwortlich sein muss — mit bedeutender Genauigkeit.

Näherungsweise gelingt auch seine Berechnung, falls man den Ansatz

$$F_0 = \frac{\varepsilon^2 N}{2rD} - \frac{\varepsilon^2 N}{2r} \tag{8}$$

für den elektrostatischen Anteil F_0 der freien Energie eines Mols Ionen benutzt[1]). Dann gilt für die partielle molare Elektrostriktion $\varDelta\Phi_0$ bei unendlicher Verdünnung

$$\varDelta\Phi_0 = \frac{\partial F_0}{\partial P}\,{}^{2)} \tag{9}$$

und für die gesuchte Grösse $\frac{\partial\varDelta\Phi_0}{\partial P}$

$$\frac{\partial\varDelta\Phi_0}{\partial P} = \frac{\partial^2 F_0}{\partial P^2}. \tag{10}$$

Die Auswertung ergibt, falls man $\frac{\partial r}{\partial P}$ vernachlässigt,

$$\frac{\partial^2 F_0}{\partial P^2} \Big/ \frac{\partial F_0}{\partial P} = \frac{\partial^2 D}{\partial P^2} \Big/ \frac{\partial D}{\partial P} - \frac{2}{D}\frac{\partial D}{\partial P}$$

Setzt man z. B.[3]) $\varDelta\Phi_0 = -10 \text{ cm}^3$ (KCl),

$$\frac{1}{D}\frac{\partial^2 D}{\partial P^2} = -0{\cdot}22 \cdot 10^{-7}$$

(P in Atmosphären gerechnet), vgl. S. 242, so wird

$$\beta_{c=0} = -\frac{\partial\varDelta\Phi}{\partial P} = -5{\cdot}_7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{Atm}.$$

---

1) Vgl. P. DEBYE, Polare Molekeln, Kapitel 6. 2) Vgl. P. GROSS, Diskussionsbemerkung zu dem Vortrage von O. REDLICH, Z. Elektrochem. 37, 705. 1931. 3) Dieser Wert lässt sich mit einer Unsicherheit von etwa 20 % aus dem Temperaturgang des scheinbaren Molvolumens abschätzen.

Die gute Übereinstimmung dieses Wertes mit dem Experiment ($KCl = -5{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ cm³/Atm.) erscheint wegen der Verwendung einer Dielektrizitätskonstante erstaunlich, doch muss berücksichtigt werden, dass die Grösse $\frac{\partial^2 D}{\partial P^2} \Big/ \frac{\partial D}{\partial P}$ eventuell weniger durch starke elektrische Felder verändert wird als die Dielektrizitätskonstante selbst. Eine eingehendere Behandlung dieser Frage erscheint jedoch bei dem geringen zur Verfügung stehenden experimentellen Material als verfrüht.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass die von Fr. T. Gucker gefundene lineare Abhängigkeit der scheinbaren Kompressibilität eines gelösten Salzes von der Wurzel aus der Volumenkonzentration aufs engste mit der analogen Masson-Redlichschen Beziehung für das scheinbare Molvolumen zusammenhängt und sich für genügende Verdünnung quantitativ ableiten lässt[1]). Der Absolutwert der scheinbaren Kompressibilität bei unendlicher Verdünnung lässt sich ebenfalls der Grössenordnung nach richtig berechnen.

[1]) Vgl. die Anmerkung bei der Korrektur auf S. 240.

Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Bücherschau.

Lipoide und Ionen. Eine allgemein biologische und ärztliche Studie über physiologische Bedeutung der Zell-Lipoide, von Prof. Dr. Rudolf Degkwitz. Bd. 31 der Naturwissenschaftlichen Reihe wissenschaftlicher Forschungsberichte. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1933. Preis brosch. M. 28.—, geb. M. 29.20.

Verfasser wollte mit vorliegender Monographie „ein Bild von den strukturierenden Kräften der Zell-Lipoide" im Bereich der Kolloidchemie geben. Jeder Leser eines wissenschaftlichen Buches wird mit Recht erwarten, dass, wenn sich Praktiker in die Domäne der Theoretiker bzw. umgekehrt begeben oder Vertreter einer Disziplin in ein ihnen fern liegendes Gebiet schöpferisch vorstossen, sie das Feld der Zünftigen voll beherrschen, die Literatur kennen müssen und uns überdies etwas Besonderes zu sagen haben.

Diesen Voraussetzungen, deren Formulierung vielleicht hart klingen mag, wird das Buch von Degkwitz nicht gerecht. Das Material ist einseitig zusammengetragen und weist ausserdem objektive Mängel auf. Der Erörterung des Cholesterins z. B. wird mit Recht viel Raum gewährt; es ist aber unerklärlich, dass Verfasser das Metacholesterin nicht einmal erwähnt. Dieses lyophile Kolloid ist das Isomere des Cholesterins und kommt im Eieröl nicht, im Gehirnfett ungefähr halb und halb mit Cholesterin vermengt und im Blutfett fast ausschliesslich vor. Niemals kann eine Erörterung des Cholesterins eindeutig und ein Versuch damit reproduzierbar sein, wenn den Autoren die Anwesenheit dieser Substanz nicht bewusst wird. Aus diesem Grunde ist auch die Auseinandersetzung mit Remesow (S. 155) gegenstandslos. Das kolloidchemisch so überaus wichtige Verhalten des Cholesterins kann nur dann richtig und einwandfrei verstanden werden, wenn Gewähr dafür besteht, dass die Versuche entweder mit metacholesterinfreiem Cholesterin ausgeführt wurden oder im Falle der Anwesenheit von Metacholesterin der Tatsache, dass es im Gegensatz zum lyophoben Cholesterin lyophil ist, Rechnung getragen wurde.

Als weiteres Beispiel sei erwähnt, dass der für den Leser so ausserordentlich wichtige Abschnitt über die Blutgerinnung rückständig und unübersichtlich erscheint. Dies erklärt zum Teil die Tatsache, dass die berücksichtigte Literatur mit dem Jahre 1923 abschliesst. Damit vernachlässigt Verfasser eine grosse Zahl von gesicherten Befunden (Wadsworth, Maltaner, Fuchs, Levene und Gratia u. a.), die u. a. die Beteiligung des Kephalins bei der Blutgerinnung aufgeklärt haben.

Schliesslich sei als drittes Beispiel darauf hingewiesen, dass der Versuch des Verfassers, die Wirkung des Vitamins *D* mit seiner Lipoidnatur zu erklären, fehl am Platze zu sein scheint angesichts der Befunde, aus welchen hervorgeht, dass durch minimale Dosen von Vitamin *D* eine Kalkfixierung in den Knochen, im Gegensatz zu einer Mobilisierung des Kalkes bei Verabreichung von grossen Dosen, erfolgt.

Die deutsche wissenschaftliche Literatur befindet sich zur Zeit in einem schweren Abwehrkampf. Ihre Stellung ist durch das vorliegende Buch nicht gefestigt worden.

F. F. Nord.

Oxydations-Reduktions-Potentiale. Von L. MICHAELIS. 2. Auflage mit 35 Abbildungen. Julius Springer, Berlin 1933. Preis brosch. M. 18.—; geb. M. 19.60.

Die erste Auflage der vorliegenden Monographie ist in dieser Zeitschrift [(A) **147**, 157. 1930] eingehend gewürdigt worden. Durch die Vereinfachungen und Ergänzungen die sie erfahren hat, haben sich ihre Eigenschaften nicht verändert. Erstaunlich bleibt nur im Rahmen der Erörterung der Sulfhydrilsysteme das Festhalten des Verfassers an der durch die Formulierung

$$2\ RSH + Hg \rightleftarrows (RS)_2Hg + 2\ H$$

gekennzeichnete Theorie. Die meisten (bekannten) reversiblen Oxydations-Reduktionssysteme weisen Spannungen von rund 70 mVolt, im Falle des Cysteins sogar bis zu 300 bis 400 mVolt auf. Verfasser und seine Mitarbeiter konnten dagegen in ihren Versuchen Spannungsänderungen von nur einigen Millivolt beobachten. Da die Konzentration des Cystein-*Hg*-Komplexes im Verhältnis zur Cysteinkonzentration demnach nur sehr niedrig sein kann, müssten Konzentrationsveränderungen von der Grössenordnung 99·9 bis 100% für tatsächlich bis zu 300 bis 400 mVolt reichende Spannungsveränderungen verantwortlich sein. Theorie und Beobachtungen stehen somit in unüberbrückbaren Gegensatz zueinander. *F. F. Nord.*

Handbuch der technischen Elektrochemie. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen, herausgegeben von VICTOR ENGELHARDT. Band I, Teil III c, Preis brosch. M. 39.—, Lw. M. 41.—; Band II, Teil I, Preis brosch. M. 42, Lw. M. 44.—, und II, Preis brosch. 30.—, Lw. M. 33. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.

Von dem Werk, dessen I. Band, I. und II. Teil im Band 163, S. 157 angezeigt wurden, liegen jetzt drei weitere Stücke vor, 441, 448 und 326 Seiten stark, alle 1933 erschienen. Der III. Teil des I. Bandes bringt aus der Feder von G. ELSSNER die Galvanotechnik, als Abschluss der Elektrometallurgie wässeriger Lösungen, der II. Band im I. Teil die Elektrolyse des Wassers (GEORG PFLEIDERER), die Elektrolyse der Alkalichloridlösungen (J. BILLITER) einschliesslich Verarbeitung von Chlor und Alkali auf Fertigprodukte (F. FUCHS), aber ausschliesslich der Herstellung von Hypochlorit, Chlorat und Perchlorat. Mit dieser, wieder von F. FUCHS geschrieben, beginnt der II. Teil des Bandes, der ferner die Verarbeitung von Bromiden und Jodiden (A. SIEMENS), weitere anorganische Oxydationen (LEO LÖWENSTEIN), Reduktionen (A. SIEMENS) und die Herstellung von Metallverbindungen mittels löslicher Anoden (MARTIN HOSENFELD) enthält, um mit einem Kapitel über anodische Oxydation und kathodische Reduktion organischer Stoffe (F. FICHTER und H. ERLENMEYER) zu schliessen.

Wer sich irgend mit technischer Elektrochemie beschäftigt hat, wird bei dem Lesen dieser Autorennamen Vortreffliches erwarten — und diese Erwartung wird voll erfüllt. Auch hier wieder kann der Berichterstatter nur seiner Bewunderung darüber Ausdruck geben, wie gut es dem Herausgeber und den Autoren gelungen ist, die Darstellungen der einzelnen recht heterogenen Gebiete nach einem einheitlichen Plan zu gestalten und in ihrem Umfange der Bedeutung der behandelten Gegenstände anzupassen. Das soll nun nicht bedeuten, dass das Ganze schematisch sei; im Gegenteil: der Bericht etwa über die bei aller wissenschaftlichen Durchdringung doch eine Handwerkskunst darstellende Galvanotechnik entspricht völlig diesem Charakter derselben; der über die Grosstechnik der Chloralkaliekletrolyse ist so, wie wir das aus den früheren Büchern von Herrn BILLITER gewohnt sind,

eine kritische Schilderung der wesentlichen technisch bewährten Verfahren; der über die Elektrochemie der organischen Stoffe dagegen, wieder dem Gegenstand völlig entsprechend, mehr ein sorgliches Referat über die unendliche Fülle der Vorschläge als eine ausführliche Schilderung der wenigen Verfahren, die sich technisch durchgesetzt haben.

Zwei besondere Vorzüge sind bei einigen Kapiteln zu rühmen: Einige ausgiebige Verzeichnisse von Literatur und Patenten, die den Wert der betreffenden Abschnitte für eigene Arbeit sicherlich ausserordentlich erhöhen, und die einigen Kapiteln angeschlossenen Berichte über Verwendung oder Weiterverarbeitung der elektrochemisch gewonnenen Stoffe, so eine sehr instruktive Schilderung der Überführung des Kathodenablaufes der Alkalichloridelektrolyse in festes Alkali, der Überführung von Chlor in Chlorkalk, in Salzsäure oder seiner Verflüssigung, der Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd aus Persulfaten, alles Dinge, ohne welche die elektrochemischen Prozesse nicht denkbar sind, und die doch gewöhnlich in den elektrochemischen Büchern fehlen.

Die jetzt vorliegenden Bände schliessen die Elektrolyse wässeriger Lösungen ab. Wir dürfen nach dem bisher geleisteten sowohl was den Inhalt, wie was das Tempo des Erscheinens anlangt, den weiteren Bänden, welche Schmelzflusselektrolyse, Elektrothermie, Gasreaktionen und Kataphorese bringen sollen, mit Vertrauen entgegensehen. *Bodenstein.*

Praktikum der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen. Von G. v. Hevesy und E. Alexander. 52 Seiten Text, 28 Tabellen und 17 Figuren. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933. Preis kart. M. 4.80.

Diese kleine Schrift von 80 Seiten enthält eine bis ins einzelne gehende Darstellung der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse mit Hilfe der Röntgenemissionslinien, wie sie besonders auch im Freiburger Institut ausgearbeitet wurde. Die Chemiker, Mineralogen und Biologen sollen dazu angeregt werden, sich mit dieser Methode bekannt zu machen. Eine kurze Einleitung unterrichtet über Röntgenspektren, Absorption, Anregungs- und Intensitätsverhältnisse und über die photographische Intensitätsbestimmung. Dann folgt die qualitative Bestimmung der Elemente und anschliessend die Darstellung der quantitativen Analyse, insbesondere nach der „Sekundärmethode“, bei der die Proben nicht wie sonst üblich auf die Antikathode aufgebracht werden, sondern wo sie als Sekundärstrahler untersucht werden. Die quantitative Bestimmung eines Elements erfolgt durch Zumischen eines Vergleichselementes (Tabellen), dessen Linie im Abstand von nur wenigen XE liegt, um so den Einfluss aller Faktoren, die eine Wellenlängenabhängigkeit zeigen, auszuschalten. — Der letzte und längste Abschnitt behandelt die Apparaturen und deren Justierung und gibt ein Beispiel für die praktische Ausführung einer quantitativen Bestimmung in allen Einzelheiten. — Den Schluss bildet ein Literaturverzeichnis und eine sehr schätzenswerte Zusammenstellung von Tabellen der Halbwertsdicke, der Kristallstellungen, der Wellenlängen und der Vergleichslinien, die an Hand der Siegbahnschen Tabellen für die Zwecke des „Praktikums“ zusammengestellt wurden.

Das „Praktikum“ ist mit sehr klaren Abbildungen ausgestattet. Aus der Praxis des Freiburger Instituts heraus geschrieben, vermittelt es eine gute Vorstellung von der Methode und ihren Anwendungsmöglichkeiten auf den Gebieten, wo sie als wertvolle Ergänzung zu den übrigen Analysenmethoden hinzutritt. *J. Böhm.*

Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlen und Materie in Theorie und Praxis. Bd. III der Ergebnisse der technischen Röntgenkunde, herausgegeben von J. Eggert und E. Schiebold. VI und 211 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933. Preis M. 18.80.

Der Band enthält die Vorträge auf der Röntgentagung in Münster 1932. Die Vorträge des 1. Teiles „Theorie der Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlen und Materie" bringen dem Leser, für den das Buch bestimmt ist, hochwillkommene Darstellungen von v. Laue, Debye, Heisenberg, James, Mark und Coster über Fragen, deren Studium ihn sonst viel Mühe kosten würde. Der 2. Teil, „Neuere Apparaturen und Methoden der technischen Röntgenkunde" bringt in den ersten fünf Vorträgen von Eggert, Seemann, Stintzing, Berg, Ernst und Fischer viel Interessantes für die experimentelle Technik, so eine Beschreibung der Drehanodenröhre von Stintzing und der Metalixaggregate von C. H. F. Müller. Dann gibt Behnken eine Übersicht über die Schaltung und Ausführung von Spannungsanlagen bis zu 2 Millionen Volt und die entsprechenden Röhren. Den physikalischen Chemiker interessiert ferner die Arbeit von Schmidt über Gitterparameter und Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Eisenmodifikationen und der ganz kurz gefasste Bericht von Schiebold, der an Hand eines Verzeichnisses zusammenfassender Darstellungen auf die Fortschritte der Kristallstrukturforschung aufmerksam macht. Von allgemeinem Interesse ist der Bericht von W. Noddack über die Anwendung der Röntgenspektroskopie in der chemischen Analyse, der aus reicher Erfahrung heraus geschrieben ist (es wird die Bewältigung von 1800 Mineralanalysen erwähnt).

Die übrigen Vorträge wenden sich mehr an den Ingenieur: Luft: „Radiographie mit γ-Strahlen", Widemann: „Moderne Röntgenprüfmethoden an Schwermetallerzeugnissen", Berthold: „Neue Ergebnisse der Gemäldeprüfung mit Röntgenstrahlen"; in diesen drei Fällen handelt es sich um Materialdurchleuchtung. Hingegen handelt es sich bei Regler: „Quantitative Messungen elastischer Spannungen an technischen Werkstücken und Stahlbauten" um die Messung von Verbreiterungen an Interferenzen.

J. Böhm.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.